SÉRIE A, N° 3995
N° D'ORDRE :
4846

# THÈSES

*PRÉSENTÉES*

**A LA FACULTÉ DES SCIENCES**
**DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS**

*POUR OBTENIR*

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Claude SÉBENNE

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES EFFETS DE SURFACE DANS LE SULFURE DE CADMIUM

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 20 décembre 1962 devant la Commission d'examen

**MM. BÉNARD** .. .. .. .. *Président*

**AIGRAIN** .. .. .. .. } *Examinateurs*
**BALKANSKI**.. .. .. }

SÉRIE A, N° 3995
N° D'ORDRE :
4846

# THÈSES

*PRÉSENTÉES*

**A LA FACULTÉ DES SCIENCES**
**DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS**

*POUR OBTENIR*

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Claude SÉBENNE

---

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES EFFETS DE SURFACE DANS LE SULFURE DE CADMIUM

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 20 décembre 1962 devant la Commission d'examen

**MM. BÉNARD** .. .. .. .. *Président*

**AIGRAIN** .. .. .. .. } *Examinateurs*
**BALKANSKI**.. .. .. }

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

*Doyen :* M. ZAMANSKY

## PROFESSEURS

G. JULIA ..... T Analyse supérieure et algèbre supérieure.
DE BROGLIE ..... T Théories physiques.
PRENANT ..... T Anatomie et Histologie comparées.
GRASSÉ ..... T Évolution des êtres organisés.
PREVOST ..... T Chimie organique.
CHAUDRON ..... T Chimie appliquée.
WYART ..... T Minéralogie et Cristal.
TEISSIER ..... T Zoologie.
MANGENOT ..... T Biologie végétale (Orsay).
AUGER ..... T Physique quantique et Relativité.
MONNIER ..... T Physiologie générale.
PIVETEAU ..... T Paléontologie.
ROCARD ..... T Physique (E.N.S.).
CARTAN ..... T Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE ..... T Chimie générale.
FAVARD ..... T Géométrie supérieure.
COULOMB ..... T Physique du globe.
Mlle COUSIN ..... T Biologie animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN ..... T Chimie minérale.
DRACH ..... T Zoologie.
KASTLER ..... T Physique (E.N.S.).
EPHRUSSIM ..... T Génétique.
RIVIÈRE ..... T Géologie (S.P.C.N.) et sédim.
GAUTHERET ..... T Biologie végétale (P.C.B.).
R. LUCAS ..... T Recherches physiques.
A. THOMAS ..... T Biologie cellulaire.
ARNULF ..... T Optique appliquée.
MORAND ..... T Physique enseignement.
SOLEILLET ..... T Physique (P.C.B.)
FORTIER ..... T Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON ..... T Astronomie.
PETIT ..... T Biologie maritime.
QUENEY ..... T Météorologie et Dynamique atmosphérique.
GALLIEN ..... T Embryologie.
EICHHORN ..... T Botanique.
DE CUGNAC ..... T Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS ..... T Chimie physique.
THELLIER ..... T Physique du globe.
L'HÉRITIER ..... T Biologie générale (Orsay).
GRIVET ..... T Radio-électricité (Orsay).
PONCIN ..... T Mécanique générale.
DUBREIL ..... T Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET ..... T Chimie organique.
CAGNIARD ..... T Géophysique appliquée.
CHAMPETIER ..... T Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER ..... T Micropaléontologie.
JUNG ..... T Pétrographie.
TRILLAT ..... T Microscopie et diffraction électronique.
NIEMANN ..... T Chimie organique et structurale.
JACQUINOT ..... T Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
VASSY ..... T Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES ..... T Théories physiques.
AMIEL ..... T Chimie générale.
HOCART ..... T Minéralogie et cristallographie.
J. P. MATHIEU ..... T Physique (Optique).
COUTEAUX ..... T Biologie animale (P.C.B.).
MAY ..... T Zoologie (Orsay).
CHOQUET ..... T Théorie des fonctions et topologie.
FELDMANN ..... T Biologie végétale marine.
GUINIER ..... T Physique des solides (Orsay).
JOST ..... T Physiologie comparée.
FORTET ..... T Calcul des probabilités et physique mathématique.
SCHWARTZ ..... T Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD ..... T Physiologie végétale.
MALAVARD ..... T Aviation (Technique aéronautique).
BRELOT ..... T Calcul différentiel et intégral.
NORMANT ..... T Synthèse organique générale.
BENARD ..... T Chimie minérale.
BUVAT ..... T Botanique (E.N.S.)
DUGUÉ ..... T Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC ..... T Psychophysiologie.
ULRICH ..... T Physiologie végétale.
MARÉCHAL ..... T Optique théorique et applicat.
KIRRMANN ..... T Théories chimiques.
CHADEFAUD ..... T Botanique
Mlle LE BRETON ..... T Physiologie de la nutrition.
SALEM ..... T Mathématiques générales.
LELONG ..... T Applications de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS ..... T Anatomie et histologie comparées.
EHRESMANN ..... T Topologie algébrique.
FRANÇON ..... T Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD ..... T Géographie physique et géologie dynamique.
GODEMENT ..... T Mathématiques (M.P.C.)
PISOT ..... T Techn. mathématique de la physique.
ROCH ..... T Géologie.
SCHATZMAN ..... T Astrophysique.
TERMIER ..... T Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY ..... T Mathématiques générales.
LENNUIER ..... T Physique (M.G.P.).
RIZET ..... T Génétique (Orsay).
ROUTHIER ..... T Géologie appliquée.
Mme TONNELAT ..... T Physique théorique.
DIXMIER ..... T Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY ..... T Chimie générale.
AIGRAIN ..... T Électrotechnique générale.
BRUSSET ..... T Chimie systématique.
M. LÉVY ..... T Physique théorique des hautes énergies (Orsay).

Mme Chaix ..... T Chimie biologique.
Mme Hurel-Py ..... T Biologie végétale (P.C.B.).
Piaux ..... T Chimie (M.P.C.).
Brun..... T Mécanique théorique des fluides.
Lederer..... T Chimie biologique.
Mme Dubreil ..... T Mathématiques (Agrégation).
Mme Lelong ..... T Mathématiques (E.N.S.).
Bellair ..... T Géologie (S.P.C.N.).
Cotte ..... T Physique électricité.
J. E. Dubois ..... T Chimie organique.
Lamotte ..... T Zoologie (E.N.S.).
A. Michel ..... T Chimie Minérale (Orsay).
Olmer ..... T Énergétique générale.
Rouault ..... T Électricité (Orsay).
Gauthier ..... T Mécanique appliquée.
Barchewitz..... T Chimie physique.
Brossel ..... T Physique atomique.
Buser..... T Physiologie comparée.
Camus ..... T Physiologie végétale (B.M.P.V.)
Castaing..... T Physique (Orsay).
Curien ..... T Minéralogie et cristallographie,
Moyse ..... T Physiologie végétale (Orsay).
Noirot ..... T Évolution des êtres organisés.
Pannetier..... T Chimie générale (Orsay).
Possompes..... T Zoologie.
Pullmann..... T Chimie théorique.
Teillac..... T Physique nucléaire et radioactivité.
Tonnelat ..... T Biologie physico-chimique.
Ville ..... T Économétrie.
Willemart ..... T Chimie (P.C.B.).
Dode ..... T Chimie (Orsay).
Freymann..... T Recherches physiques.
Guinochet ..... T Biologie végétale (S.P.C.N.) Orsay.
Rollet ..... T Chimie (P.C.B.).
Mlle Josien..... T Chimie (S.P.C.N.).
Chevalley ..... T Géométrie algébrique et théorie des groupes.
Arnoult ..... T Électronique (Orsay).
Chapelle ..... T Physique (Orsay).
Delange ..... T Mathématiques (Orsay).
Deny ..... F Mathématiques générales (Orsay).
Germain ..... T Mécanique théorique des fluides.
Lucas (G.) ..... T Géologie.
Allard ..... T Chimie physique.
Berthelot ..... T Physique fondamentale des Htes Énergies (Orsay).
Bricart ..... T Météorologie et physique de l'atmosphère.
Mme Albe-Fessard ... T Psychophysiologie.
Friedel ..... T Physique des solides (Orsay).
M. Julia ,..... T Études des moléculaires naturelles complexes.
Lender ..... T Biologie animale (S.P.C.N.), Orsay.
Magat..... T Physico-chimie des radio-éléments.
Mlle Quintin ..... T Électrochimie.
Monod ..... T Chimie du métabolisme.
Benoit..... T Physiologie animale (Orsay).
De Possel..... T Analyse numérique.
Charlot ..... T Chimie analytique.
Haissinsky ..... T Radiochimie.

Lemée ..... T Physiologie végétale (B.M.P.V.) Orsay.
Guérin ..... T Chimie (M.P.C.) Orsay.
M. Chatelet ..... T Chimie (P.C.B.).
Jean..... T Physique nucléaire (Orsay).
Mattler ..... T Physique (S.P.C.N.).
L. Michel..... T Physique théorique des Htes Énergies (Orsay).
Bergerard ..... T Zoologie (Orsay).
Bertein ..... T Électronique (Orsay).
Bouissières ..... T Chimie des radio-éléments (Orsay).
Mme Couture..... T Thermodynamique et mécanique physique.
Ellenberger ..... T Géologie appliquée sur le territoire.
Franc ..... T Biol. animale (P.C.B.).
Schnell ..... Botanique tropicale (Orsay).
Stolkowsky..... T Physiologie générale.
Acher ..... Chimie biologique (Orsay).
Baudoin ..... Biologie animale (P.C.B.).
Beaumont..... Biologie animale (S.P.C.N.).
Blamont..... T Géophysique ionosphère.
Bourreau ..... T Botanique.
D. Curie ..... Physique (M.G.P.).
Durand-Delga ..... Géologie.
Fréon ..... T Chimie organique (Orsay).
Heller ..... T Physiologie végétale.
Tortrat..... T Calcul des probabilités.
Cailleux..... Géologie (S.P.C.N.).
Magnan ..... T Physique (S.P.C.N.).
Daudel ..... T Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie théorique et à la physique nucléaire.
Mlle Fourcroy..... Biologie végétale (S.P.C.N.).
Mme Choquet-Bruhat. T Mécanique analytique et médecine céleste.
Mlle Veil ..... Physiologie générale.
Lwoff ..... T Microbiologie.
Siestrunck ..... T Mécanique physique et expérimentale.
Lacombe ..... T Métallurgie des métaux nucléaires.
Brochard ..... T Physique (P.C.B.) Orsay.
Cabannes ..... T Mécanique générale.
Lesieur ..... T Mathématiques (M.P.C.) Orsay.
Mazet ..... T Mécanique générale (Orsay).
Caire ..... Géographie physique et géologie dynamique.
Comolet ..... T Mécanique des fluides.
Coraboeuf ..... Physiologie animale.
Delloue..... Physique de l'exosphère.
Gorenflot ..... Botanique II (Orsay).
Houillon ..... Biologie animale (P.C.B.).
J. Jullien ..... Chimie (P.C.B.).
Malgrange ..... T Technique mathématique de la physique.
Olivier ..... Anthropologie.
Nozeran..... T Botanique II (Orsay).
Blanc-Lapierre..... Physique (E.N.S.) Orsay.
Chevaugeon ..... T Botanique (Orsay).
Kahane ..... T Mathématiques (Orsay).
Samuel..... T Mathématiques (E.N.S.) féminines.
Kourganoff..... T Astronomie (Orsay).
Thiry ..... T Mécanique céleste.

*Secrétaire général* ..... R. Poullain

*Le travail qui est présenté ici a été réalisé au Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure.*

*Je remercie son Directeur, Monsieur le Professeur* Y. ROCARD, *qui a bien voulu m'y accueillir.*

*Je tiens à dire toute ma gratitude à Monsieur le Professeur* P. AIGRAIN, *qui m'a accepté dans son groupe et dont les conseils me furent précieux, et à Monsieur le Professeur* M. BALKANSKI, *qui a dirigé ce travail.*

*Que Messieurs* J. M. THUILLIER *et* R. SCHUTTLER, *dont les judicieuses remarques furent bienvenues, et Monsieur* P. BOURGEOIS, *dont l'aide fut sans défaillance, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41523703_0057

# INTRODUCTION

## A. — Les effets de surface dans les solides.

Les effets de surface dans les solides sont les phénomènes physiques et chimiques liés à la présence de la discontinuité du solide constituée par ses limites dans l'espace.

Ces effets sont de deux types. D'une part, nous avons les phénomènes qui font intervenir le solide seul, puisque sa surface constitue une perturbation du réseau cristallin; celle-ci entraîne en effet une modification des fonctions d'ondes des électrons peu liés sur les atomes ou ions superficiels du réseau. Nous avons d'autre part l'ensemble des phénomènes d'interaction entre le solide et le milieu dans lequel il se trouve, dont le siège se situe aussi en surface. Ces interactions du solide avec les molécules ou les atomes étrangers qui l'environnent peuvent avoir diverses conséquences.

Il peut se produire une réaction chimique entre les deux phases qui entraîne la disparition totale du solide initial. Citons comme exemple l'oxydation du fer. La réaction peut aussi n'affecter qu'une région superficielle limitée du solide, comme par exemple dans l'oxydation de l'aluminium, du germanium ou du silicium. Il y a, dans les deux cas, formation d'un nouveau composé chimique.

Mais il peut se produire aussi des phénomènes plus localisés, avec ou sans échange électronique, au niveau de la couche atomique superficielle du solide. On ne peut plus parler de réaction chimique, car il n'y a pas formation d'un nouveau composé. Cependant, ce type d'interaction peut avoir des effets importants sur le milieu extérieur (phénomène de catalyse hétérogène) et sur certaines propriétés physiques du solide.

Le travail que nous présentons ici porte sur ce dernier type de phénomènes dont nous avons étudié les cinétiques et les états d'équilibre lors de l'action de différents gaz sur le sulfure de cadmium semiconducteur.

**B. — Le sulfure de cadmium.**

Le CdS est un semiconducteur à large bande dont la limite d'absorption se situe à 2,42 eV, ou 0,51 μ (bleu-vert) à 300 °K.

C'est un composé dont la structure cristalline est $C_{6v}^{6}$, c'est-à-dire hexagonale, du type wurtzite. Les paramètres du réseau valent :

$$a = 4{,}136 \text{ Å} ,$$
$$c = 6{,}713 \text{ Å} .$$

La liaison chimique soufre-cadmium présente un caractère à la fois ionique et covalent : la charge ionique effective est en effet de 0,78.

Sa constante diélectrique statique est de 11,6.

La structure de bande du CdS n'est connue que partiellement. Une analyse par la théorie des groupes a été faite au voisinage de $\vec{k} = 0$ par M. Balkanski et J. Des Cloizeaux (14). Cette étude montre que la bande de valence est constituée de trois bandes dont les maxima sont situés à $\vec{k} = 0$, tandis que la bande de conduction présente deux minima symétriques très voisins de $\vec{k} = 0$ .

La propriété essentielle du CdS est d'être photoconducteur, le maximum de photoconductivité se trouvant à la limite d'absorption lorsque le matériau est pur. Cependant les propriétés électriques et photo-électriques dépendent fortement des défauts dont les origines sont multiples. Nous entendons par défaut toute perturbation localisée du réseau parfait, quelle que soit sa nature. La première cause de défauts est le caractère non stoechiométrique du CdS. Cela nous donne quatre types de défauts : interstitiels ou lacunes de soufre ou de cadmium.

Une autre cause réside en la présence de dislocations, joints de grains et autres défauts de cristallisation.

Une dernière cause de défauts est l'existence, en position substitutionnelle ou interstitielle, d'atomes étrangers.

D'autre part, la proximité de plusieurs défauts, différents ou non, peut entraîner l'existence d'un seul défaut d'un type plus complexe.

A ces défauts de toutes natures correspond un nombre équivalent de niveaux d'énergie localisés qui se situent à l'intérieur de la bande interdite, à une profondeur plus ou moins

grande, leur section efficace de capture pouvant varier dans d'importantes proportions.

La multiplicité de ces niveaux, leurs différences de comportement, leurs densités variables d'un échantillon à l'autre expliquent la variété des résultats obtenus dans le CdS et l'existence de nombreux modèles pour les interpréter (voir R. H. Bube) (21).

D'une manière générale, cependant, on peut admettre l'existence de deux types de niveaux. Le premier est constitué de niveaux donneurs, qui, lorsqu'ils sont occupés, forment un centre électriquement neutre. Le second est constitué de niveaux pièges, qui sont électriquement neutres quand ils sont vides.

D'autre part, on peut également admettre que les trous libres n'interviennent pas dans notre étude, à cause de leur faible mobilité vis-à-vis de celle des électrons libres et de leur durée de vie très courte (inférieure à $10^{-6}s$).

### C. — Objet de notre étude.

L'objet du travail que nous présentons ici est d'étudier l'influence de divers traitements de surface sur les propriétés électriques, dans l'obscurité, d'une série d'échantillons monocristallins de CdS dont la résistivité varie de 2 Ω cm à $10^{12}$ Ω cm.

Nous avons mesuré d'une part les variations de conductivité dans l'obscurité lors de la mise en équilibre des échantillons sous une atmosphère gazeuse déterminée. Nous avons également mesuré, dans le cas où cela était possible, les variations de différence de potentiel de Volta par rapport à une électrode de référence lors de cette mise en équilibre.

Quelques expériences complémentaires ont été faites sur des couches minces de CdS obtenues par sublimation sous vide.

# CHAPITRE I

## STRUCTURE DE BANDE ET EFFETS DE SURFACE

### A. — Les états de surface dans les semi-conducteurs.

Par états de surface, on entend des niveaux d'énergie qui n'existent pas en volume et qui apparaissent au voisinage de la surface.

Les causes de l'existence de tels niveaux sont multiples.

La première réside en l'interruption du réseau constitué par la surface même. Il est clair, en effet, comme l'ont montré théoriquement Tamm (1), puis Shockley (2), que les interactions entre les atomes sont perturbées dans le voisinage immédiat de la surface. Cette perturbation modifie le spectre des niveaux d'énergie permis de l'électron et peut donner naissance à des niveaux, localisés ou non, sur les quelques premières couches atomiques, au voisinage de la surface. Quelques essais de calculs théoriques plus poussés ont été proposés par J. Koutecky, M. Tomasek (15) (16) et E. Antoncik (17).

Une deuxième cause est la présence de défauts de réseau à la surface qui, pour les mêmes raisons, peuvent entraîner l'existence de niveaux d'énergie localisés distincts des précédents.

Les niveaux d'énergie localisés dus à ces deux premières causes sont inhérents à l'existence même du cristal et peuvent, suivant leur position par rapport à la structure de bande du semi-conducteur, entraîner la formation d'une couche superficielle simple chargée positivement ou négativement.

Une troisième cause intervient enfin, qui est la présence possible d'atomes étrangers susceptibles de se lier au réseau sur la surface. Si l'atome étranger reste neutre, on dit qu'il y a physisorption; sa liaison avec le réseau est faible, car elle n'est due qu'aux forces de Van der Waals. Si l'atome étranger s'ionise,

on dit qu'il y a chimisorption; sa liaison avec le réseau est alors beaucoup plus forte. Dans ce dernier cas, on a donc encore formation d'une couche monoatomique chargée positivement ou négativement. On se trouve alors en présence d'une certaine densité de niveaux d'énergie en surface sur le nombre desquels on peut agir expérimentalement.

La physisorption n'intervient évidemment pas dans la conduction électrique. Elle nous intéresse donc uniquement dans la mesure où elle assure la présence en surface d'un grand nombre d'atomes étrangers susceptibles d'être, ou non, ionisés (Honig) (3), et cela en des temps très courts par rapport à ceux qui interviennent dans les processus de chimisorption.

Remarquons d'ailleurs que l'ensemble d'états localisés déterminé par la présence d'atomes étrangers chimisorbés peut devenir, si le taux de recouvrement est suffisant, une véritable bande d'états de surface non localisés et ceci ne nécessite pas obligatoirement une couche monoatomique complète (Grimley) (18).

Finalement, et quelle qu'en soit la cause, nous nous trouvons en présence d'un certain nombre de niveaux d'énergie possibles pour l'électron, localisés ou non, pouvant même former des bandes, et dont la distribution peut être modifiée par action sur la densité d'atomes chimisorbés. La région de l'échantillon où se produisent ces phénomènes est ce que nous appellerons la surface proprement dite; son épaisseur est de l'ordre de quelques distances interatomiques, disons, pour fixer les idées, d'environ 20 Å.

### B. — La région de charge d'espace.

A la suite de la surface, telle que nous venons de la définir, se trouve le cristal lui-même. Là, l'électron est soumis aux mêmes forces que si la surface n'existait pas et a, par conséquent, à sa disposition la même structure de niveaux d'énergie possibles qu'en volume pour un cristal infini. Cependant la présence d'une charge électrostatique fixe en surface provoque l'apparition d'un terme d'énergie supplémentaire, fonction de la distance à la surface et qui détermine une courbure de la structure de bande. Théoriquement, la région perturbée par la présence de la surface, ou région de charge d'espace, s'étend à la totalité du cristal. En fait, à une distance plus ou moins grande de la

surface et qui dépend de la densité de charges libres et fixes en volume, le terme supplémentaire peut devenir tout à fait négligeable.

Un calcul simple permet d'évaluer l'épaisseur de la région de charge d'espace. Il a été présenté par Aigrain et Dugas (4) d'une part, et par Engel et Hauffe (5) d'autre part; on l'appelle l'approximation des bandes paraboliques.

Considérons un solide semi-infini, comportant un seul type de porteurs libres, disons par exemple des électrons. Supposons qu'il comporte en surface une certaine densité de charges négatives fixes $N_s$ par $cm^2$ ainsi qu'une certaine densité de charges positives, également fixes, en volume $N_D$ par $cm^3$.

La charge superficielle négative tend à repousser les électrons libres vers l'intérieur du solide. Si l'on appelle $l$ la distance à laquelle ils sont repoussés et au-delà de laquelle la neutralité électrique en volume est assurée, on doit avoir, pour respecter la neutralité électrique globale :

$$N_s = N_D\, l \quad . \tag{I-1}$$

Si l'on admet que $N_s$ est une couche monoatomique entièrement ionisée, ce qui correspond à une densité de charge superficielle maximum (l'expérience montre qu'en fait la surface est saturée pour des valeurs nettement plus faibles de $N_s$), on peut l'évaluer grossièrement à $10^{14}$ $cm^{-2}$.

On voit donc que, pour un métal, où $N_D$ vaut disons $10^{22}$ $cm^{-3}$, $l$ est au plus de 1 Å, c'est-à-dire que la région de charge d'espace est parfaitement négligeable et n'intervient en aucune façon dans les phénomènes physiques.

Dans un semiconducteur, au contraire, où l'on peut très facilement avoir $N_D < 10^{18}$ $cm^{-3}$ , $l$ peut prendre des valeurs beaucoup plus grandes; par exemple, pour $N_D = 10^{16}$ $cm^{-3}$ , $l = 100\ \mu$. On voit que l'épaisseur de la région de charge d'espace peut être très importante, jusqu'à être du même ordre que l'épaisseur des échantillons réels, pour un diélectrique par exemple. Dans ce cas, bien entendu, l'approximation précédente n'est plus valable, et nous verrons par la suite ce qu'il convient de faire.

Dans le domaine où l'approximation est valable, voyons

comment varie le potentiel à travers la région de charge d'espace. Pour cela, il suffit d'intégrer l'équation de Poisson

$$\Delta V = \frac{\rho}{\varepsilon \varepsilon_o} \qquad \text{(I-2)}$$

où $\rho$ est la densité de charge en volume, $\varepsilon$ la constante diélectrique du semi-conducteur et $\varepsilon_o$ la permittivité du vide.

Plaçons l'origine des coordonnées à la distance $l$ de la surface, sur un axe perpendiculaire à celle-ci. Comme la neutralité électrique est assurée en volume, le potentiel y est constant et le champ électrique nul.

Dans la région de charge d'espace, on a :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{N_D e}{\varepsilon \varepsilon_o}$$

soit, en intégrant et en tenant compte des conditions aux limites :

$$V - V_o = \frac{e\, N_D\, x^2}{2\, \varepsilon \varepsilon_o} \quad , \qquad \text{(I-3)}$$

$V_o$ est le potentiel constant en volume.

En particulier, le potentiel à la surface $V_s$ vaut, pour $x = l$ :

$$V_s - V_o = U_s = \frac{e N_D\, l^2}{2 \varepsilon \varepsilon_o} \quad ,$$

c'est-à-dire encore, en vertu de (I-1) :

$$U_s = \frac{e\, N_S^2}{2\, \varepsilon \varepsilon_o\, N_D} \cdot \qquad \text{(I-4)}$$

Application numérique :

$$\begin{aligned} e &= 1{,}6.10^{-19} \text{ coulomb} \\ \varepsilon \varepsilon_o &= 10^{-12} \text{ farad/cm} \\ N_S &= 10^{13} \text{ cm}^{-2} \\ N_D &= 10^{18} \text{ cm}^{-3} \end{aligned}$$

donnent

$$U_s = 8 \text{ V} .$$

La valeur numérique ainsi obtenue est visiblement trop forte, mais cela est dû à la nature même de l'approximation qui suppose une disparition totale des électrons sur la distance $l$, ce qui n'est, bien évidemment, pas le cas.

Des analyses plus précises de la répartition du potentiel dans la région de charge d'espace ont été faites, tenant compte des variations de densité des porteurs libres, de la présence de

trous et d'électrons, de la variation des densités de charges fixes en volume, d'une excitation par la lumière, etc. Citons celles de Brattain et Bardeen (6), Garrett et Brattain (7), Kingston et Neustadter (8), Young (9), Thomas (10), Schuttler (19). Tous ces calculs s'appliquent au cas du cristal semi-infini, c'est-à-dire où l'hypothèse d'une épaisseur de la région de charge d'espace $l$ est petite vis-à-vis de l'épaisseur de l'échantillon.

Il est clair que cette hypothèse ne sera pas toujours valable. En particulier, dans l'étude que nous avons faite et qui est présentée ici, il est nécessaire dans certains cas de tenir compte des dimensions de l'échantillon.

La figure I-*a* illustre qualitativement différents cas simples qui peuvent se présenter pour un cristal semi-infini.

### C. — Répartition du potentiel dans un cristal d'épaisseur finie.

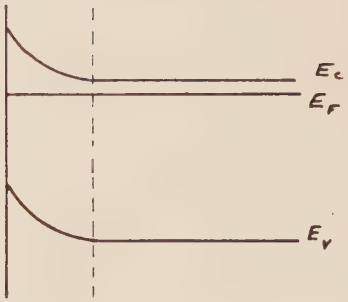
Nous n'allons pas traiter le problème dans toute sa généralité. Il serait nécessaire, en effet, de considérer la forme des échantillons suivant les trois dimensions avec des conditions aux limites dépendant de la position et en tenant compte de la présence de plusieurs niveaux d'impuretés et de deux types de porteurs libres. Cela nous conduirait très vite à des expressions trop complexes pour qu'on en puisse tirer des informations claires.

Nous nous bornerons donc à étudier un échantillon en forme de feuillet limité par deux plans parallèles distants de $2a$. Le problème est ainsi ramené à une dimension suivant un axe perpendiculaire au feuillet. Sauf indication contraire, l'origine est placée au milieu de l'échantillon et nous supposerons toujours une symétrie complète par rapport au plan origine. Nous supposerons également que, pour toute abscisse $x$, aussi bien en surface qu'en volume, l'homogénéité est globalement assurée. Cette hypothèse n'est évidemment pas valable à l'échelle atomique, mais elle reste tout à fait plausible par $cm^2$ de surface.

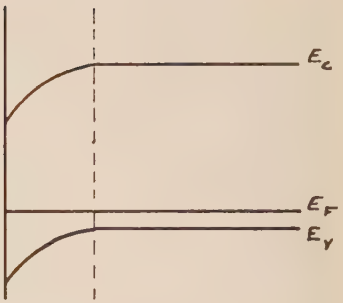
Sur le semi-conducteur lui-même, nous allons faire également quelques hypothèses restrictives qui tiennent compte du fait que l'objet de notre étude concerne le CdS. L'hypothèse essentielle que nous poserons est que les trous libres n'interviennent pas et que, par conséquent, les électrons constituent le seul type de porteurs libres. Nous appellerons $n$ leur densité

Type n

Type p

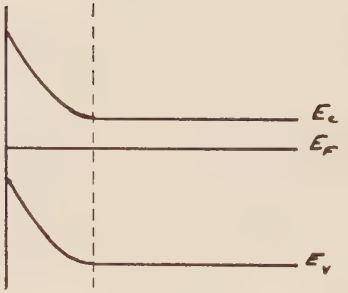



$N_S < 0$
$N_D \gg N_A$

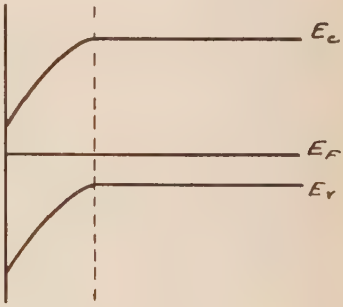



$N_S > 0$
$N_A \gg N_D$

Couche d'appauvrissement

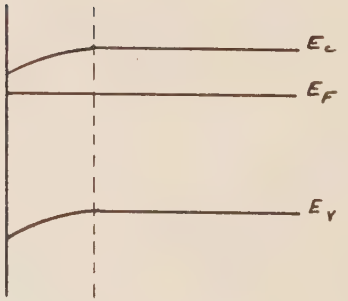



$N_S \ll 0$
$N_D > N_A$

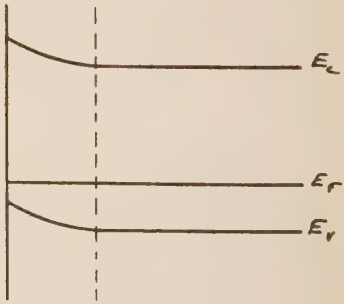



$N_S \gg 0$
$N_A > N_D$

Couche d'inversion




$N_S > 0$
$N_D > N_A$




$N_S < 0$
$N_A > N_D$

Couche d'accumulation

FIGURE I-a

par cm³, affectée d'un indice s'il s'agit d'une densité en un point particulier.

Nous admettrons d'autre part l'existence de deux niveaux d'impuretés dont nous ne précisons pas la nature pour le moment. L'un est un niveau profond susceptible de fournir une certaine densité $N_P^-$ par cm³ de charges négatives fixes par piégeage d'un électron, cette densité $N_P^-$ pouvant varier en fonction de l'abscisse. L'autre est un niveau proche de la bande de conduction susceptible de perdre facilement un électron et fournissant par conséquent une certaine densité $N_D^+$ par cm³ de charges positives fixes pouvant varier en fonction de l'abscisse.

Nous admettrons enfin l'existence d'une charge fixe, positive ou négative, identique et homogène sur les deux faces de l'échantillon, de densité $N_s$ par cm² qui sera positive si les charges sont positives et négative dans le cas contraire.

Nous devons assurer tout d'abord la neutralité électrique globale du spécimen; nous disposons donc d'une première égalité :

$$N_s + \int_0^a (N_D^+ - N_P^- - n)\, dx = 0 \ . \qquad \text{(I-5)}$$

Si, d'autre part, nous nous plaçons en régime stationnaire, c'est-à-dire en l'absence de tout déplacement de charge, nous savons (principe du bilan détaillé) que le niveau de Fermi $E_F$ est constant à travers l'échantillon. C'est là que nous placerons l'origine des énergies.

Si nous appelons $e$V la différence d'énergie entre $E_F$ et la bande de conduction, le signe étant tel que $V > 0$ tend à repousser l'électron, nous avons une deuxième égalité en écrivant l'équation de Poisson :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{\rho}{\varepsilon \varepsilon_0} \ .$$

Par raison de symétrie, la contribution des charges superficielles au potentiel ne peut apporter qu'un terme constant que nous ferons entrer dans la constante d'intégration. Nous ne devons donc tenir compte que de la distribution de charge en volume, soit

$$\frac{d^2V}{dx^2} = + \frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} \left[ N_D^+ - N_P - n \right] . \qquad \text{(I-6)}$$

D'autre part, la distribution de charge étant continue en $x = 0$, par symétrie on a :

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)_{x=0} = 0 \ . \qquad \text{(I-7)}$$

On voit donc que, si l'on intègre (I-6) entre 0 et $a$, en tenant compte de (I-5) et de (I-7), on a :

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)_{x=a} = -E_s = -\frac{e}{\varepsilon\varepsilon_o} N_s \ . \qquad \text{(I-8)}$$

Les équations générales étant ainsi posées, il s'agit maintenant d'exprimer les densités de charges fixes et libres $N_D^+$ , $N_F^-$ et $n$ en fonction de V et de $x$.

Dans l'hypothèse du semiconducteur semi-infini, nous avons vu qu'il existe, au-delà de la région de charge d'espace, un domaine où la neutralité électrique est assurée, non pas globalement mais localement, partout. Dans ce domaine, la structure de bande est celle de l'échantillon infini, la surface n'y exerçant aucune influence. Les équations classiques d'équilibre statistique concernant la répartition des électrons sur les différents niveaux d'énergie permis y sont valables. En particulier, le niveau de Fermi occupe dans la structure de bande une position indépendante de la surface. Comme, en régime d'équilibre, le niveau de Fermi est constant, y compris dans la région de charge d'espace, notre origine des énergies reste fixe quelle que soit la charge superficielle et la structure de bande en volume nous fournit les conditions aux limites de la région de charge d'espace.

Dans le cas de l'échantillon de dimensions finies, au contraire, lorsque la région de charge d'espace s'étend à l'ensemble du semiconducteur, nous ne disposons plus de ces conditions aux limites indépendantes de la charge superficielle. En particulier, la différence d'énergie $eV_o$ qui sépare le niveau de Fermi de la bande de conduction au centre de l'échantillon n'est pas constante.

Nous allons voir les équations que nous pouvons écrire en tenant compte de cette remarque.

Tout d'abord, si nous supposons que la bande de conduction se trouve à plusieurs $k$T au-dessus du niveau de Fermi dans

l'ensemble de l'échantillon, la densité d'électrons libres peut s'écrire :

$$n = n_1 \, e^{-eV/kT} \quad , \tag{I-9}$$

$n_1$ est la densité effective d'états dans la bande de conduction, qui est une constante.

En ce qui concerne les pièges, si $E_p$ est leur profondeur par rapport à la bande de conduction, leur densité étant $N_P$, on a :

$$N_P^- = \frac{N_P}{1 + \exp\left[\dfrac{e(V - E_p)}{kT}\right]} \quad . \tag{I-10}$$

Pour les niveaux donneurs enfin, si $E_i$ est leur énergie d'ionisation et $N_D$ leur densité, on a :

$$N_D^+ = \frac{N_D}{1 + \exp\left[\dfrac{e(E_i - V)}{kT}\right]} \quad . \tag{I-11}$$

Si maintenant nous passons en un système d'unité $kT$ en posant $eV/kT = v$ et de même pour toutes les quantités analogues, l'équation (I-6) devient :

$$\frac{d^2v}{dx^2} = \frac{e^2}{kT\,\varepsilon\varepsilon_o}(N_D^+ - N_P^- - n) \quad ,$$

c'est-à-dire, en tenant compte de (I-9), (I-10) et (I-11) :

$$\frac{d^2v}{dx^2} = \frac{e^2}{kT\,\varepsilon\varepsilon_o}\left[\frac{N_D}{1 + e^{e_i - v}} - \frac{N_P}{1 + e^{v - e_p}} - n_1 e^{-v}\right] \quad . \tag{I-12}$$

L'intégration de cette équation dans le cas général, c'est-à-dire dans le cas où $N_D$ et $N_P$ sont des fonctions de $x$ données, n'a pas été faite jusqu'à présent. R. Schuttler (19) a récemment présenté les résultats d'une intégration numérique de cette équation pour une distribution exponentielle de niveaux donneurs à partir de la surface dans un échantillon semi-infini. Nous n'essaierons pas d'effectuer un calcul complet pour un échantillon d'épaisseur finie et nous ne traiterons qu'un certain nombre de cas particuliers pour lesquels des hypothèses simplificatives sont applicables.

1° Cas où $N_P$ et $N_D$ sont constantes a travers l'échantillon.

Dans cette hypothèse, on peut intégrer une première fois

l'équation (I-12) en multipliant les deux membres par $2\frac{d\varphi}{dx}$ ; si, en effet, on appelle $\varphi_o$ la valeur de $\varphi$ pour $x = 0$ et que l'on intègre entre $\varphi_o$ et $\varphi$, c'est-à-dire entre le centre de l'échantillon et le point d'abscisse $x$, on a, tenant compte de (I-7) :

$$\frac{(d\varphi)^2}{dx} = \frac{2e^2}{kT\varepsilon\varepsilon_o}\int_{\varphi_o}^{\varphi}\left(\frac{N_D}{1+e^{e_i-v}} - \frac{N_P}{1+e^{v-e_p}} - n_1 e^{-v}\right)d\varphi$$

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \frac{2e^2}{kT\varepsilon\varepsilon_o}\left[N_D \operatorname{Log}\frac{e^v+e^{e_i}}{e^{v_o}+e^{e_i}} + N_P \operatorname{Log}\frac{e^{-v}+e^{-e_p}}{e^{-v_o}+e^{-e_p}} + n_1(e^{-v}-e^{-v_o})\right]. \quad \text{(I-13)}$$

En particulier, si l'on rapproche de (I-8), en appelant $\varphi_s$ la valeur de $\varphi$ à la surface, d'abscisse $x = a$, comme

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{\substack{x=a\\ \varphi=\varphi_s}} = -\frac{e^2}{kT\varepsilon\varepsilon_o}N_s . \quad \text{(I-8')}$$

on a :

$$N_s = \pm\sqrt{\frac{2kT\varepsilon\varepsilon_o}{e^2}}\left[\left|N_D \operatorname{Log}\frac{e^{v_s}+e^{e_i}}{e^{v_o}+e^{e_i}} + N_P \operatorname{Log}\frac{e^{-v_s}+e^{-e_p}}{e^{-v_o}+e^{-e_p}} + n_1(e^{-v_s}-e^{-v_o})\right|\right]^{1/2}. \quad \text{(I-14)}$$

D'autre part, on peut récrire (I-13) sous la forme :

$$dx = \pm\sqrt{\frac{kT\varepsilon\varepsilon_o}{2e^2}}\left[\left|N_D \operatorname{Log}\frac{e^v+e^{e_i}}{e^{v_o}+e^{e_i}} + N_P \operatorname{Log}\frac{e^{-v}+e^{e_p}}{e^{-v_o}+e^{-e_p}} + n_1(e^{-v}-e^{-v_o})\right|\right]^{-1/2} dv \quad \text{(I-13')}$$

soit, en intégrant entre 0 et $a$, une condition nécessaire :

$$a = \left|\sqrt{\frac{kT\varepsilon\varepsilon_o}{2e^2}}\int_{\varphi_o}^{\varphi_s}\left|N_D \operatorname{Log}\frac{e^v+e^{e_i}}{e^{v_o}+e^{e_i}} + N_P \operatorname{Log}\frac{e^{-v}+e^{-e_p}}{e^{-v_o}+e^{-e_p}} + n_1(e^{-v}-e^{-v_o})\right|^{-1/2} dv\right| . \quad \text{(I-15)}$$

Cette dernière équation (I-15) et l'équation (I-14) nous fournissent donc deux relations entre les trois quantités variables que sont $N_s$ , $\varphi_s$ et $\varphi_o$ . Les autres grandeurs $N_D$ , $N_P$ , $n_1$ d'une part, $e_i$ et $e_p$ d'autre part, sont en effet des constantes que

l'on suppose connues, ainsi que $a\sqrt{\frac{2\,e^2}{kT\,\varepsilon\,\varepsilon_o}}$ .

La fonction de $v$ à intégrer dans (I-15) présente une branche infinie pour $v = v_o$. Il est cependant facile de montrer qu'elle est convergente. Elle ne devient divergente que si l'on fait l'hypothèse de la neutralité électrique locale au centre de l'échantillon, ce qui nous ramène en fait aux conditions aux limites qui sont adoptées pour l'échantillon semi-infini et qui n'introduit, par conséquent, aucune contradiction.

En effet, si l'on pose $v = v_o + \varepsilon$ avec $\varepsilon$ petit,

$$f(v) = N_D \operatorname{Log} \frac{e^{v} + e^{e_i}}{e^{v_o} + e^{e_i}} + N_P \operatorname{Log} \frac{e^{-v} + e^{-e_p}}{e^{-v_o} + e^{-e_p}} + n_1 (e^{-v} - e^{-v_o})$$

devient

$$f(v_o + \varepsilon) = N_D \operatorname{Log} \frac{e^{v_o + \varepsilon} + e^{e_i}}{e^{v_o} + e^{e_i}} + N_P \operatorname{Log} \frac{e^{-v_o - \varepsilon} + e^{-e_p}}{e^{-v_o} + e^{-e_p}}$$

$$+ n_1(e^{-v_o - \varepsilon} - e^{-v_o})$$

$$\simeq N_D \,.\, \varepsilon \,.\, \frac{e^{v_o}}{e^{v_o} + e^{e_i}} - N_P \,.\, \varepsilon \,.\, \frac{e^{v_o}}{e^{-v_o} + e^{-e_p}} - n_1\, \varepsilon\, e^{-v_o} + K\, \varepsilon^2$$

$$= \left(N_D^+(O) - N_P^-(O) - n(O)\right)\varepsilon + K\, \varepsilon^2 \,.$$

Ce qui justifie bien les indications ci-dessus.

Si, en principe, les relations (I-14) et (I-15) nous fournissent la répartition du potentiel à travers un échantillon quelconque, moyennant les hypothèses faites, pour une densité de charge superficielle $N_s$ , à l'équilibre, leur emploi est néanmoins très lourd, bien qu'il s'agisse du cas simplifié où $N_D$ et $N_P$ ne varient pas suivant $x$.

Pour avoir une vision plus claire des phénomènes, nous allons traiter un cas particulier en faisant deux hypothèses simplificatrices.

Nous allons supposer, d'une part, que l'énergie d'ionisation $e_i$ est très petite, c'est-à-dire que pratiquement tous les centres donneurs sont ionisés et, d'autre part, que l'énergie $e_p$ est grande, c'est-à-dire que les centres pièges sont pratiquement tous occupés. On suppose de plus que $N_D > N_P$ .

Dans ces conditions, les expressions (I-14) et (I-15) se simplifient et deviennent :

$$N_S = \pm \sqrt{\frac{2\,kT\,\varepsilon\varepsilon_o}{e^2}} \left[ (N_D - N_P)\,(\varphi_s - \varphi_o) - n_1\, e^{-v_o} \right.$$
$$\left. (1 - e^{-(v_s - v_o)}) \right]^{1/2}$$

et

$$a \sqrt{\frac{2\,e^2}{kT\,\varepsilon\varepsilon_o}} = \left| \int_{\varphi_o}^{\varphi_s} \right| (N_D - N_P)\,(\varphi - \varphi_o) - n_1\, e^{-v_o}$$
$$(1 - e^{-(v - v_o)}) \Big|^{-1/2} \, d\varphi \Big|$$

c'est-à-dire, si l'on pose :

$\varphi_s - \varphi_o = u_s$, $\quad \varphi - \varphi_o = u$, $\quad N_D - N_P = N$, $\quad n_1 e^{-v_o} = n_o$ :

$$N_s = \pm \sqrt{\frac{2\,kT\,\varepsilon\varepsilon_o\,N}{e^2}} \left[ u_s - \frac{n_o}{N} (1 - e^{-u_s}) \right]^{1/2}, \qquad \text{(I-16)}$$

$$a \sqrt{\frac{2\,e^2\,N}{kT\,\varepsilon\varepsilon_o}} = \left| \int_o^{u_s} \left[ u - \frac{n_o}{N} (1 - e^{-u}) \right]^{-1/2} du \right| . \qquad \text{(I-17)}$$

Remarquons ici que le signe $\pm$ de l'expression (I-16) n'est pas arbitraire. En fait, une charge de surface positive, signe +, correspond à $u \leqslant 0$ avec $u = 0$ seulement pour $x = 0$ et inversement pour une charge de surface négative.

Remarquons aussi que l'on ne peut avoir $n_o = N$ que si $N_s = 0$. Pour $N_s < 0$, $n_o < N$ et, si $N_s > O$, $n_o > N$, ceci par suite de la condition de neutralité globale de l'échantillon dans l'hypothèse d'une épaisseur finie.

Sur la figure I-*b*, nous avons tracé le réseau de courbes correspondant à l'intégrale $I_1$ pour $U_s$ variant de $-200$ à $+ 300$ mV, c'est-à-dire de $u_s = -8$ à $u_s = + 12$ et $\frac{n_o}{N}$ allant de 0 à 12, en posant

$$I_1 = \int_o^{U_s} \left[ u - \frac{n_o}{N} (1 - e^{-u}) \right]^{-1/2} dU ,$$

c'est-à-dire qu'en rapprochant de (I-17), on a :

$$I_1 = a \sqrt{\frac{2\,kT\,N}{\varepsilon\varepsilon_o}} .$$

Pour un échantillon donné, la demi-épaisseur $a$ est fixée, de même que la densité apparente de donneurs N. Pour différentes valeurs de $N_s$, $I_1$ doit donc rester constante, et le réseau de la figure I-*b* nous fournit les variations parallèles de $n_o$ et $u_s$.

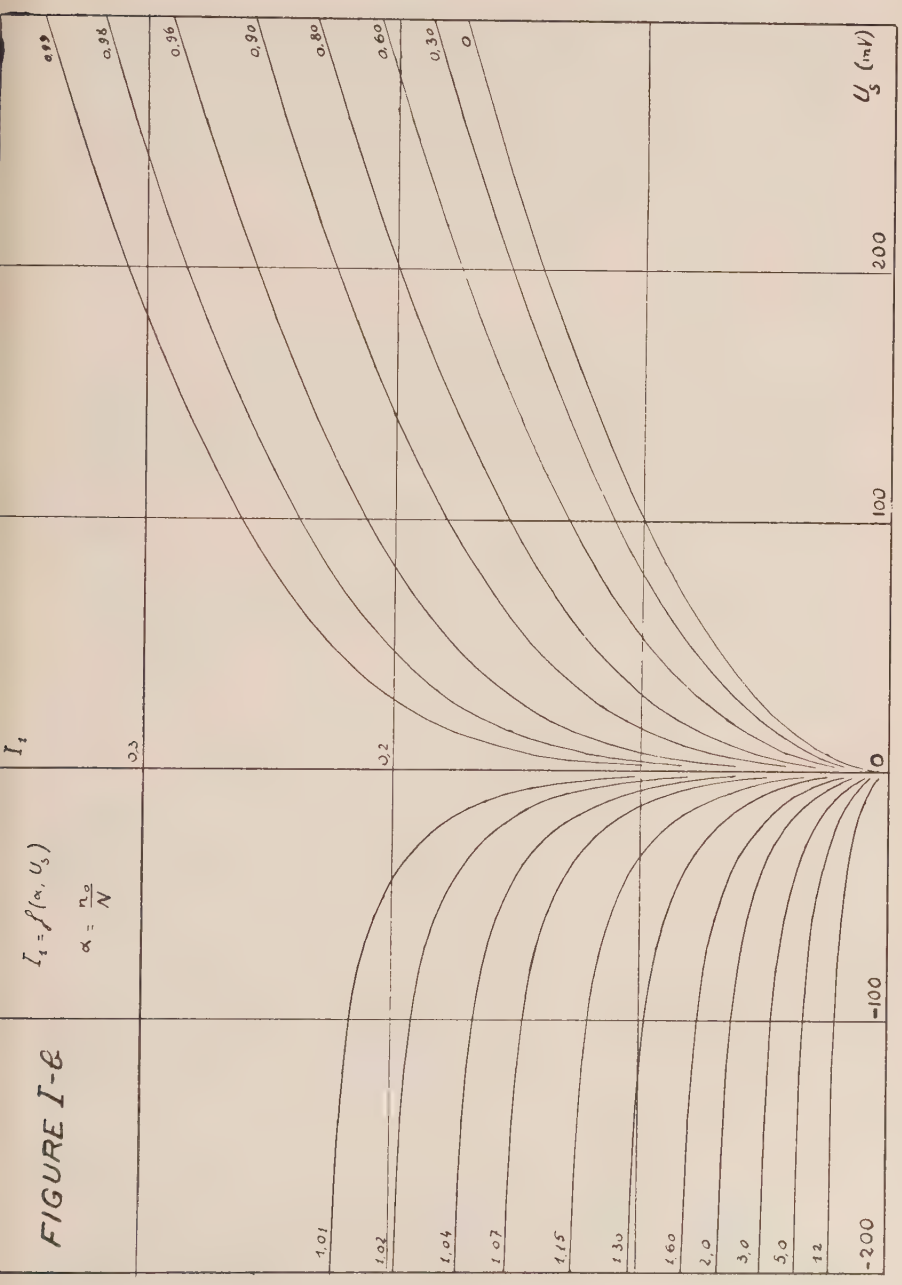


FIGURE I-8
$I_t = f(\alpha, U_s)$
$\alpha = \frac{n_0}{N}$
$I_t$
0,3
0,2
0
$U_s$ (mV)
100
200
-100
-200
0,98
0,96
0,90
0,80
0,60
0,30
0
1,01
1,02
1,04
1,07
1,15
1,30
1,60
2,0
3,0
5,0
12

On constate que pour $I_1 > 0{,}25$ V, $n_o$ reste pratiquement constant quel que soit $u_s$ , $u_s$ ne prenant bien entendu que des valeurs raisonnables et le rapport $n_o/N$ est très voisin de 1. Cette région est celle où l'hypothèse de l'échantillon semi-infini est valable, puisque $n_o = N$ correspond à la neutralité en volume. On voit que, dans ces conditions, on doit avoir :

$$a^2 \cdot \frac{2\,kT\,N}{\varepsilon\varepsilon_o} > (0{,}25)^2$$

soit

$$a^2N > (0{,}25)^2 \cdot \frac{10^{-12}}{8.10^{-21}} = 8.10^6 \text{ cm}^{-1} .$$

L'approximation du cristal semi-infini, dans le cas du CdS (pour tout autre semiconducteur où les hypothèses faites sont acceptables, l'ordre de grandeur est tout aussi valable) est donc applicable, si

$$a^2N > 10^7 \text{ cm}^{-1} . \qquad \text{(I-18)}$$

Application numérique :

Échantillon de demi-épaisseur $a = 1$ mm , il faut $N > 10^9$ cm$^{-3}$ ;

— — $a = 1\ \mu$ , il faut $N > 10^{15}$ cm$^{-3}$.

Le système des relations (I-16) et (I-17) se réduit alors à une seule équation reliant $N_s$ et $u_s$ :

$$N_S = \pm \sqrt{\frac{2\,kT\,\varepsilon\varepsilon_o\,N}{e^2}} \left[ u_s - 1 + e^{-u_s} \right]^{1/2} . \qquad \text{(I-19)}$$

La figure I-*b* nous montre d'autre part le caractère dissymétrique pour des charges superficielles de signes opposés. Mais nous ne pousserons pas plus loin pour le moment la discussion de nos équations dans ce cas particulier.

Nous remarquerons, en ce qui concerne l'étude du cas particulier de $N_D$ et $N_F$ constantes dans l'échantillon, que le système de relations (I-14) et (I-15) se simplifie, si l'on fait l'hypothèse de la neutralité électrique locale au centre de l'échantillon (cristal semi-infini). Il suffit, en effet, d'exprimer celle-ci

$$\frac{N_D}{1 + e^{e_i - v_o}} - \frac{N_F}{1 + e^{v_o - e_p}} = n_1\, e^{-v_o} . \qquad \text{(I-20)}$$

Cette équation nous fournit la valeur de la constante $v_o$ . L'expression (I-14) nous suffit alors pour avoir la relation entre $N_s$ et $v_s$ .

Pour terminer l'examen de ce cas, nous ferons une dernière remarque. Si nous reprenons l'équation de Poisson (I-12), on peut montrer que la courbure de V ($x$) est de signe constant à travers l'échantillon, ce signe étant déterminé par le signe de $N_s$ . La densité des électrons libres ne peut donc varier en fonction de $x$ que suivant une courbe monotone, croissante ou décroissante suivant le signe de $N_s$ .

2° Cas de densités $N_D$ et $N_P$ variables a travers l'échantillon.

Nous ne chercherons pas à intégrer l'équation de Poisson (I-12) dans le cas où $N_D$ et $N_P$, ou l'une d'elles, sont des fonctions de $x$. Nous serions en effet amenés à faire un trop grand nombre d'hypothèses sur la forme de ces fonctions, alors qu'il est clair que la répartition du potentiel à travers l'échantillon dépend fortement des variations de $N_D$ et $N_P$ suivant $x$. Si donc il ne peut être question de faire une étude quantitative valable de la répartition du potentiel, il est néanmoins possible de faire quelques remarques qualitatives. Nous nous placerons, pour faire ces remarques, dans les cas les plus simples possibles.

Ainsi nous supposons d'abord que tous les donneurs sont ionisés.

Nous allons supposer de plus que la densité d'électrons libres est négligeable. C'est une hypothèse brutale, mais licite dans certains cas, lorsque la quasi-totalité des électrons est piégée, soit en surface, soit en volume. D'autre part, on peut dire qualitativement que la présence des porteurs libres tend à réduire les variations du potentiel en fonction de l'abscisse sans en modifier l'allure générale. C'est d'ailleurs l'hypothèse qui est faite dans la théorie de la barrière parabolique.

Nous allons encore faire deux hypothèses. La première est que la densité de donneurs $N_D = N_D^+$ est constante à travers l'échantillon. La seconde porte sur la distribution des pièges. Nous supposerons, l'échantillon restant symétrique par rapport à son plan milieu, que chaque moitié du cristal se divise en deux zones où les densités de pièges sont respectivement plus grandes et plus petites que $N_D$ .

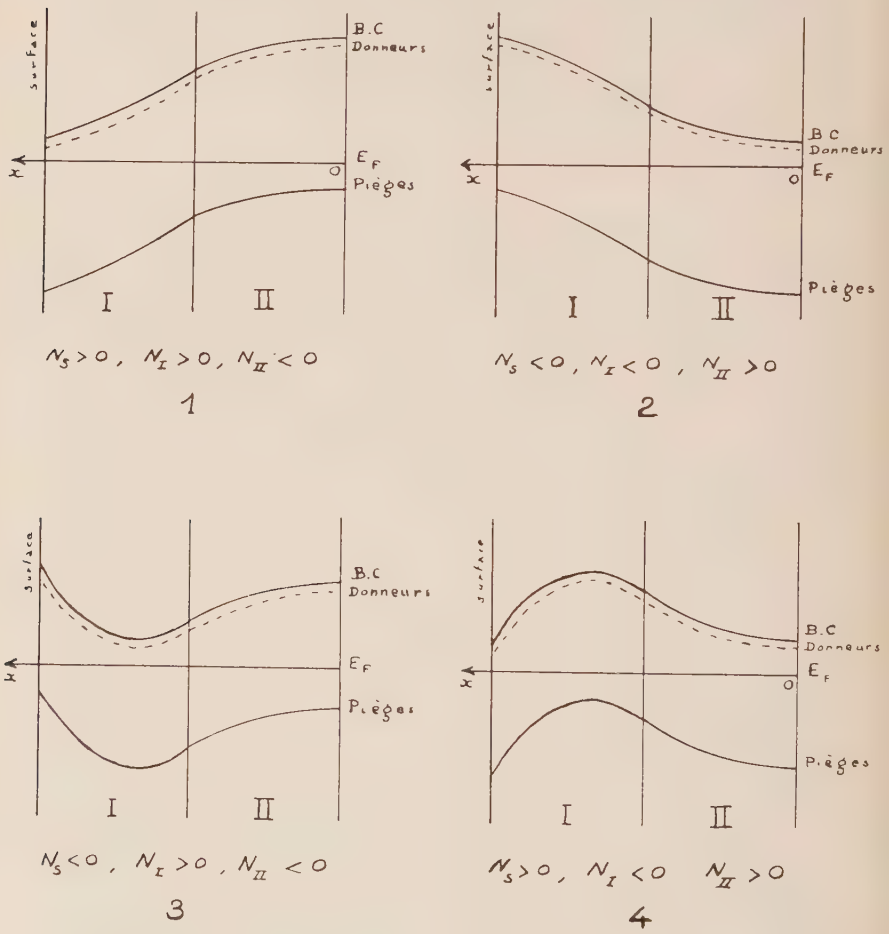
Le cristal se présente donc de la façon suivante :

*a*) Une charge superficielle $N_s$ positive ou négative;

*b*) Une région I de densité de charges fixes constantes $N_I$ positive ou négative;

*c*) Une région II de densité de charges fixes constantes $N_{II}$ négative ou positive.

Deux impératifs sont à respecter : la neutralité globale de




**– FIGURE I-c –**

*Exemples de répartition du potentiel pour différentes distributions de charges fixes*

l'échantillon d'une part, la continuité du potentiel au passage de la région I à la région II d'autre part.

Dans chacune de ces régions, l'équation de Poisson est

valable et s'intègre facilement, moyennant les hypothèses faites, en donnant des arcs de paraboles que l'on raccorde à la limite des deux régions.

La figure I-*c* nous donne quelques exemples caractéristiques suivant les signes des différentes densités de charges en admettant que $N_I$ et $N_{II}$ correspondent à des charges de signes opposés.

On voit l'apparition de deux distributions de potentiel nouvelles qui ne pouvaient exister pour des densités de charges en volume de signe constant dans l'échantillon et qui se caractérisent par un extremum du potentiel qui ne se trouve ni à la surface ni au centre de l'échantillon.

On constate en particulier dans le cas 4 de la figure I-*c* la possibilité d'avoir deux types d'électrons libres, l'un en volume, l'autre en surface, le passage d'une région à l'autre étant difficile.

Nous nous limiterons là dans cette étude de la répartition du potentiel dans un échantillon d'épaisseur finie à l'équilibre électrostatique. Nous verrons plus loin si, à l'aide d'hypothèses plus précises, il est intéressant d'étudier de façon plus détaillée quelques cas particuliers, dans la mesure où l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus le rend nécessaire.

## CHAPITRE II

# CINÉTIQUE DE CHIMISORPTION

Nous avons vu au début du précédent chapitre que l'on appelle chimisorption la liaison, accompagnée d'un transfert de charge, d'atomes étrangers à la surface d'un solide.

Il semble utile de rappeler ici comment se pose le problème sous sa forme la plus générale, afin de justifier certaines hypothèses qui, le plus souvent, ne sont qu'implicitement faites.

Pour pouvoir appliquer les lois générales de la statistique, il faut définir un système comportant un nombre fini et constant de particules et qui n'est en contact qu'avec un thermostat, dont le rôle est de fixer la température. Dans le cas de l'interaction d'un solide et d'un gaz, il faudrait donc considérer l'ensemble du solide et du gaz. Il est cependant possible de faire quelques hypothèses qui permettent de réduire ce système. Nous admettrons que :

*a*) L'interaction gaz-solide a lieu par l'intermédiaire des atomes de gaz physisorbés à la surface du solide, leur densité par $cm^2$ étant $N_g$.

*b*) La densité $N_g$ est à tout instant beaucoup plus grande que la densité d'atomes chimisorbés et ceci dès la mise en présence du gaz et du solide. Cela signifie que la vitesse de physisorption est grande vis-à-vis de la vitesse de chimisorption.

*c*) Il n'y a pas à tenir compte de l'interaction entre le gaz à l'état libre et le gaz physisorbé.

Les expériences faites par un grand nombre d'auteurs prouvent que ces hypothèses sont parfaitement justifiées, à condition que la pression du gaz soit suffisante. Le système se réduit alors à l'ensemble formé par le solide et les atomes étrangers, physisorbés ou chimisorbés, qui peut être considéré comme constitué d'un nombre fixe de particules.

Avant l'admission du gaz, le solide seul constitue un système

en équilibre. Il se caractérise par une densité d'états, qui est fonction de l'énergie et des coordonnées d'espace, par la température et par la position du niveau de Fermi.

Lors de l'admission du gaz, nous sommes instantanément en présence d'un nouveau système qui va tendre vers une autre position d'équilibre caractérisée par une densité d'états différente, une même température et un niveau de Fermi déplacé.

L'étude de la cinétique de chimisorption consiste à examiner les différents processus de mise en équilibre thermodynamique de ce nouveau système.

Un examen détaillé de la cinétique de chimisorption par l'intermédiaire des porteurs libres a été fait par J. M. Thuillier (13), en considérant deux types de porteurs libres, électrons et trous, et un niveau d'énergie en surface, introduit par les atomes étrangers. Nous n'allons pas reprendre cette étude dans le cas général, mais nous allons faire une étude pour quelques cas moyennant des hypothèses légèrement différentes.

Dans toute la suite, nous supposerons que les trous libres n'interviennent pas. Comme nous l'avons dit au début, c'est une hypothèse tout à fait valable dans le cas du CdS.

Nous supposerons d'autre part que les phénomènes étudiés se produisent suffisamment loin de l'équilibre pour que les processus de désionisation des atomes chimisorbés soient négligeables dans la cinétique.

Avant d'entreprendre l'étude quantitative des phénomènes, nous voudrions faire ici une remarque. On sait qu'en toutes circonstances, la densité d'atomes chimisorbés par $cm^2$ de surface ne dépasse jamais une valeur maximum qui est très inférieure à la densité d'une couche monoatomique. Or, *a priori*, la densité d'atomes physisorbés est du même ordre que celle-ci et à chaque atome physisorbé doit correspondre une suite de niveaux d'énergie possibles. Mais ceci ne peut être vrai que si aucune charge n'est piégée en surface. Dès qu'un atome physisorbé a piégé une charge, cette charge n'est pas compensée dans son voisinage par une charge de signe contraire. Le potentiel électrostatique local qu'elle détermine interdit en fait l'ionisation des atomes physisorbés les plus proches en provoquant un relèvement des niveaux d'énergie qui leur correspondent. (La simple loi de Coulomb indique qu'à une distance de 5 Å, on a une répulsion correspondant à 3 eV environ.) On voit qu'il n'est

pas nécessaire de faire appel à la notion de sites de chimisorption privilégiés comme l'avait fait Langmuir. Il suffit en effet de considérer la simple interaction électrostatique entre atomes chimisorbés pour voir que, si le densité d'états de surface profonds est grande lorsque ces états sont vides, elle s'annule pour un taux de recouvrement très inférieur à cette densité initiale.

Pour évaluer le taux de recouvrement maximum, on peut partir d'une densité d'atomes physisorbés, c'est-à-dire d'états de surface profonds, à l'instant initial de l'ordre de $10^{15}$. Si la valeur de la constante diélectrique locale et la profondeur du niveau par rapport au niveau de Fermi sont faibles, on conçoit aisément que le taux de recouvrement maximum puisse être inférieur à 1 %, ce qui correspond à $10^{13}$ atomes chimisorbés par $cm^2$.

Avec les hypothèses faites, si l'on appelle $n_s$ la densité d'électrons libres présents en surface et $M_s$ la densité d'états de surface disponibles à l'instant $t$, $N_c$ étant la densité d'atomes chimisorbés, la vitesse de chimisorption s'écrit :

$$\frac{dN_c}{dt} = A\, M_s\, n_s \ , \qquad \text{(II-1)}$$

A est une constante qui représente une probabilité de capture d'un électron par un atome physisorbé à une température donnée.

Cette expression n'est qu'approchée, même dans le cadre des hypothèses faites, car ce que nous avons dit au sujet de la limitation du taux de recouvrement implique une variation de la position des niveaux d'énergie en surface suivant le nombre d'atomes chimisorbés.

### 1° La densité d'états de surface.

D'après les remarques que nous venons de faire, il est clair qu'il y a un état initial théorique pour lequel la densité d'états est la même que la densité d'atomes physisorbés $N_c$; il n'est pas nécessaire de chercher une expression précise de la densité d'états de surface en fonction de la densité d'atomes chimisorbés.

Nous dirons seulement que, si l'on se trouve suffisamment loin du taux de recouvrement maximum, qui correspond à une densité d'atomes chimisorbés que nous appellerons $N_{c\infty}$, l'expression suivante est acceptable :

$$M_s = N_c\left(1 - \frac{N_c}{N_{c\infty}}\right) . \qquad \text{(II-2)}$$

En particulier, si $N_c$ est petit devant $N_{c\infty}$, on pourra admettre, comme cela se pratique le plus souvent en première approximation, que :

$$M_s \simeq N_G \ . \qquad \text{(II-3)}$$

2° La densité d'électrons libres en surface.

Comme l'a montré J. M. Thuillier (13), on peut envisager plusieurs cas :

*a*) Tout d'abord, si l'on suppose très rapide la mise en équilibre des électrons libres vis-à-vis de la distribution des charges fixes, on peut négliger les phénomènes de diffusion, et dans ces conditions :

$$n_s = n_o \exp - \frac{e(V_s - V_o)}{kT} \ . \qquad \text{(II-4)}$$

Les notations sont les mêmes qu'au chapitre I, c'est-à-dire en particulier que $V_s$ et $V_o$ se rapportent au niveau de Fermi, qui, dans cette hypothèse, peut être considéré comme constant à travers l'échantillon pendant la cinétique. Tout se passe donc comme si le système était en équilibre, puisque l'on considère que les déplacements de charges libres sont instantanés. L'ensemble des expressions données au chapitre I est alors valable à tout instant.

*b*) Si maintenant on considère que la vitesse de diffusion des porteurs libres est du même ordre que la vitesse de chimisorption, il est clair que $n_s$ est plus petite que la valeur fournie par l'expression (II-4). Dans le cas de l'échantillon semi-infini, comme dans le cas de l'échantillon d'épaisseur finie, on est donc amené à considérer un quasi-niveau de Fermi dans les régions où le courant de diffusion n'est pas nul, à condition que le potentiel n'y varie pas trop vite (R. Schuttler) (19).

On a donc :

$$n_s = n_o \exp - \frac{e\,(V_s + W_s - V_o)}{kT} \ ,$$

$W_s$ étant la distance du quasi-niveau de Fermi en surface par rapport au niveau de Fermi, dont la position est définie, en volume pour l'échantillon semi-infini, et au centre pour l'échantillon d'épaisseur finie, où par symétrie le courant de diffusion est nécessairement nul.

On détermine $W_s$ par une équation de diffusion.

*c*) Un troisième cas est encore théoriquement possible dans lequel la vitesse de chimisorption est très grande devant la vitesse de diffusion. Dans ce cas, pratiquement, la cinétique est une cinétique de diffusion avec pour condition que $n_s$ est nulle.

La cinétique de chimisorption n'est plus régie par l'expression (II-1), mais il est alors nécessaire de considérer une distribution initiale des porteurs, définie par l'équilibre électrique avant l'introduction de gaz et d'intégrer l'équation de diffusion.

Nous verrons plus loin comment ce problème peut être traité.

A la lumière de ce qui précède, on voit que le problème de la cinétique de chimisorption ne peut pas être traité dans toute sa généralité, car un grand nombre de cas particuliers se présentent, valables seulement pour certaines hypothèses.

Lors de l'interprétation des courbes expérimentales, qui sera faite dans le chapitre IV, nous verrons quelles hypothèses supplémentaires peuvent être posées et analyserons les processus de chimisorption qui peuvent en être déduits.

## CHAPITRE III

## MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

### A. — Préparation et caractéristiques des échantillons.

Les monocristaux de CdS nous ont été fournis par le Laboratoire de recherches aéronautiques de la Wrigh Patterson Air Force Base (Ohio).

Deux types de monocristaux ont été utilisés :

*a*) Des échantillons qui seront appelés très résistants dans la suite et dont les résistivités sont supérieures à $10^6$ Ω cm. Ces cristaux se présentent sous forme de lamelles parallélépipédiques, l'axe *c* se trouvant dans le plan de dimensions importantes; ils ont été utilisés tels quels. Ces échantillons sont extrêmement photosensibles.

*b*) Des échantillons appelés peu résistants dans la suite et dont les résistivités sont de l'ordre de 2 Ω cm. Nous les avons taillés en forme de parallélépipèdes à partir d'un même cristal initial. Leurs dimensions sont approximativement de 2 cm sur 1 cm sur 0,2 cm et l'axe *c* est à quelques degrés près dirigé soit suivant la plus grande arête, soit suivant la plus petite. Les différentes faces ont reçu un poli optique. Ces échantillons sont très peu photosensibles.

Lors des mesures de conductivité les lignes de courant sont toujours parallèles à la plus grande dimension de l'échantillon.

Quelques expériences ont également été faites sur des couches minces polycristallines de CdS que nous avons obtenues par évaporation sous vide.

Les mesures effectuées sont de deux types. Les unes sont destinées à connaître les caractéristiques électriques permanentes des échantillons : mesures d'effet Hall et de conductivité qui fournissent la mobilité des électrons libres et leur densité moyenne dans l'échantillon à l'équilibre de chimisortpion. Ces mesures sont faites à l'air.

Les autres concernent la cinétique de chimisorption et consistent en l'enregistrement de la conductivité en fonction du temps et, pour les échantillons de faible résistance, de la variation de différence de potentiel de Volta. L'ensemble de ces mesures est pratiqué sur des échantillons placés dans une cellule susceptible d'être vidée puis remplie d'un gaz déterminé. Ces expériences sont faites en maintenant les spécimens dans l'obscurité.

Les méthodes de mesures vont être maintenant examinées en détail.

*Effet Hall et conductivité moyenne.*

Nous avons utilisé les méthodes de mesure classiques, à cinq contacts pour l'effet Hall et quatre contacts pour la conductivité.

Les contacts électriques sur l'échantillon sont réalisés au moyen d'un alliage presque liquide d'indium et de gallium.

*a*) Dans le cas des échantillons de faible résistance, très peu photosensibles, aucune précaution spéciale n'a été prise vis-à-vis de la lumière. Ces mesures nous ont donné des résultats identiques, aux erreurs d'expérience près, quelles que soient les positions relatives de l'axe *c* et des lignes de courant. La mobilité obtenue, pour quatre échantillons différents, deux d'entre eux ayant l'axe *c* parallèle au courant et les deux autres l'axe *c* perpendiculaire au courant, est de 360 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ à 5 % près. La résistivité par contre varie plus que du simple au double d'un échantillon à l'autre, ce qui montre une certaine inhomogénéité dans la répartition des centres donneurs du gros monocristal de départ. Les résistivités obtenues vont de 2,2 à 4,7 Ω cm.

*b*) Dans le cas des échantillons de forte résistance, les mesures d'effet Hall n'ont pu être faites dans l'obscurité complète. Quant aux mesures de conductivité, il était inutile de les faire seules dans ces conditions puisqu'elles sont obtenues lors des expériences de cinétique de chimisorption.

Nous avons déterminé la valeur de la mobilité de Hall sous plusieurs intensités lumineuses différentes. La qualité des contacts était suffisante pour rendre négligeable l'effet photovoltaïque. La tension de Hall a été prise au moyen d'un voltmètre électronique dont l'impédance d'entrée est de $10^{14}$ Ω.

L'ensemble des résultats sur plusieurs échantillons différents a fourni une mobilité identique de 90 $cm^2V^{-1}\ s^{-1}$ à 5 % près.

Toutes ces mesures ont été faites à la température ordinaire.

### B. — Banc de pompage à ultravide.

Nos premières mesures de cinétique de chimisorption ont été effectuées à l'aide d'un banc de pompage classique. Celui-ci était entièrement métallique et muni d'une pompe secondaire à diffusion d'huile fournissant un vide de l'ordre de $10^{-5}$ à $10^{-6}$ mm de mercure. Les résultats obtenus ne nous ont pas donné satisfaction. Il est en effet nécessaire, dans ces expériences, non seulement d'obtenir mais aussi de conserver pendant quelques heures une surface d'échantillon aussi peu polluée que possible. Des traces d'huile sur l'échantillon compromettent irrémédiablement les résultats.

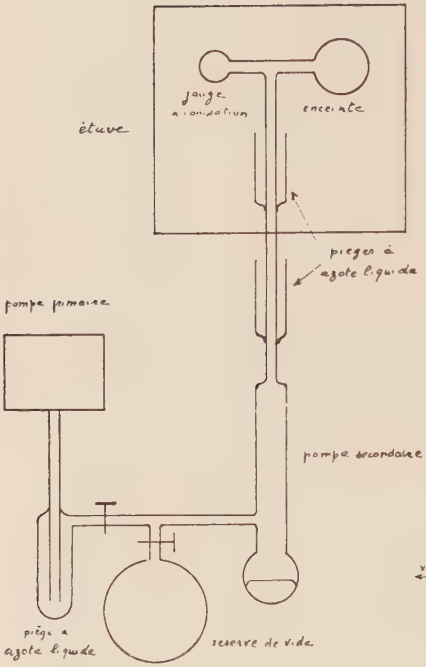
Pour remédier à cela, nous avons réalisé un banc de pompage (fig. III-*a*, 1) permettant d'obtenir aussi vite que possible un vide élevé et protégé des vapeurs organiques. En dehors de la pompe primaire, l'ensemble du système est en verre, la pompe secondaire, à deux étages, fonctionnant à l'aide de mercure. Pour éviter toute remontée importante de vapeurs d'huile, un premier piège à azote liquide est placé directement à la suite de la pompe primaire. Il protège également celle-ci contre les vapeurs de mercure.

Cependant, un ballon de verre de 3 litres permet de constituer une réserve de vide primaire, le banc pouvant rapidement fonctionner complètement fermé sans pompe préliminaire.

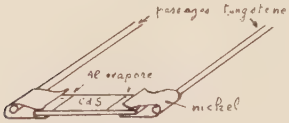
A la suite de la pompe secondaire se trouvent deux pièges à azote liquide dont la forme particulière est précisée sur la figure III-*a*, 2. Cette forme garantit pendant plusieurs jours de fonctionnement contre toute remontée de vapeurs de mercure dans l'enceinte.

Le deuxième de ces pièges, ainsi que l'enceinte et la jauge à ionisation qui le suivent, sont susceptibles d'être portés à une température de 450 °C pendant plusieurs heures à l'aide d'une étuve.

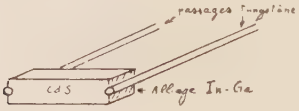
Le banc de pompage ainsi réalisé permet, en l'absence de produits dégazant beaucoup (métaux par exemple), d'obtenir



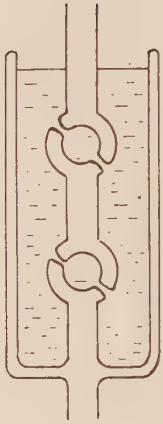

1_Banc de pompage.



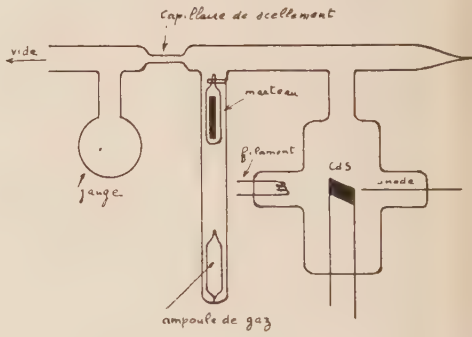

4_Montage des cristaux minces



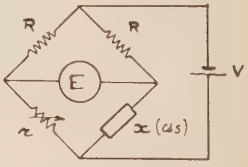

5_Montage des cristaux taillés



2_Piège à azote liquide




3_Enceinte (conductivité)




6_Mesure des faibles variations de $x$

— FIGURE III-a —

un vide de l'ordre de $10^{-10}$ mm de mercure 8 heures après sa mise en fonctionnement.

Pour arriver à une telle vitesse de pompage, on est amené à éliminer au maximum toute source de dégazage et, en particulier, les vannes à corps métallique.

Ce système nous a permis d'effectuer le traitement préliminaire de la surface des échantillons sous un vide compris entre $10^{-9}$ et quelques $10^{-8}$ mm de mercure, atteint après quelques heures de pompage.

### C. — Traitement des surfaces.

Deux problèmes se posent : le nettoyage des surfaces, puis leur pollution de façon contrôlée.

Le nettoyage des surfaces a été effectué, soit par bombardement électronique, soit par photodésorption, ces deux procédés pouvant être pratiqués sous ultravide. Nous avons renoncé à utiliser le bombardement ionique, qui perturbe profondément le réseau cristallin, ce qui nécessite un recuit prolongé des échantillons.

Le terme de nettoyage s'est d'ailleurs avéré assez impropre, car nous avons pu constater que l'étuvage à 450 °C, sous vide, des échantillons, provoque une faible dissociation superficielle du CdS qui se traduit par un départ de soufre. En effet, au fur et à mesure des traitements successifs, l'aspect des cristaux utilisés évolue, la coloration initiale, jaune ou jaune orangée, devenant de plus en plus brune. Il a été possible de s'assurer qu'il s'agissait bien d'un départ de soufre en maintenant pendant quelques jours un échantillon ayant subi plusieurs traitements sous pression de vapeur de soufre de 1 à 2 atmosphères. A la suite de cette expérience, on a pu constater que la coloration initiale de l'échantillon avait été régénérée.

L'étuvage sous vide provoque donc des modifications superficielles qui, si elles ne constituent pas à proprement parler un nettoyage, entraînent l'apparition d'un nouvel état initial.

Le bombardement électronique et la photodésorption provoquent des modifications superficielles complémentaires. La question de l'état initial sera étudiée plus en détail dans le prochain chapitre.

Expérimentalement, le bombardement électronique était fait de la façon suivante : une source d'électrons, constituée

par un fil de tungstène de 0,2 mm de diamètre, permet d'obtenir un courant de 30 mA; une anode, faite d'un fil de tungstène et placée derrière l'échantillon (fig. III-*a*, 3), est portée à un potentiel de 5 000 V. Il est possible dans ces conditions d'aller jusqu'à une évaporation partielle de l'échantillon. Ce procédé a été essentiellement utilisé lors des mesures sur cristaux très résistants.

Pour les échantillons de faible résistance, sur lesquels les mesures de différence de potentiel de Volta sont possibles, le bombardement électronique n'est pas réalisable. Ces mesures nécessitent en effet une électrode de référence et n'auraient plus eu aucune signification si cette électrode avait été polluée par du CdS évaporé. C'est donc la photodésorption qui a été utilisée comme moyen complémentaire de nettoyage, la source lumineuse étant constituée par un fil de tungstène de 0,2 mm auquel on fait supporter le maximum de courant possible.

De toute manière, une surface parfaitement nettoyée n'est pas nécessaire. Ce qu'il faut, à la suite de ces divers traitements, c'est disposer d'une surface où des atomes étrangers sont susceptibles de se chimisorber. Dans ces conditions, c'est la cinétique de chimisorption qui permettra de préciser l'état initial.

Avant l'introduction du gaz dans l'enceinte, il faut encore laisser l'échantillon se stabiliser. En effet, la structure superficielle ayant été modifiée, un nouvel équilibre électronique doit s'établir. De plus, le cristal ne peut être placé dans l'obscurité qu'après le nettoyage de la surface. Il faut aussi être certain de l'équilibre thermique entre l'échantillon et le milieu extérieur. Il est en fait nécessaire de laisser le cristal sous vide et dans l'obscurité pendant quelques heures pour se trouver suffisamment près de l'équilibre. Pour contrôler cet équilibre, une mesure de la conductivité est effectuée en permanence dès la mise à l'obscurité. Lorsque l'équilibre est atteint, l'enceinte est scellée et l'ampoule de verre qui s'y trouve, contenant le gaz dont on veut étudier l'effet, est brisée.

On peut alors procéder aux mesures prévues.

La pression du gaz est prise de l'ordre de 50 mm de mercure, ce qui correspond, étant donné le volume de l'enceinte, à l'introduction d'environ $10^{20}$ atomes. Un tel nombre assure que les phénomènes étudiés ne seront en aucun cas limités par la pression du gaz qui, en toutes circonstances, pourra être considérée comme constante.

### D. — Mesures de conductivité dans l'enceinte.

Deux types de mesures ont été utilisés ici. Le schéma de l'enceinte est indiqué sur la figure III-*a*, 3.

1° Cas des échantillons fortement résistants.

Dans ce cas, les résistances à mesurer sont comprises entre $10^7$ et $10^{14}$ Ω et les variations observées sont très importantes. Il suffit donc d'utiliser un contrôleur d'isolement commercial, qui couvre une gamme de $10^6$ à $10^{14}$ Ω, la tension appliquée sur l'échantillon pouvant être choisie entre 12,5 et 500 V.

Les contacts électriques ont été difficiles à mettre au point. Les échantillons utilisés étant minces (quelques dixièmes de millimètre), il est nécessaire de les fixer dans l'enceinte avec beaucoup de précaution. Les passages électriques étant en tungstène, une petite pince intermédiaire en nickel mince sert à maintenir l'échantillon. Sur celui-ci, il a fallu renoncer à utiliser un alliage In-Ga qui est très vite absorbé par le nickel pendant l'étuvage. Les meilleurs résultats ont été finalement obtenus en évaporant sous vide sur l'échantillon deux électrodes en aluminium. Les contacts ainsi réalisés étaient symétriques et reproductibles, sinon ohmiques (11), et suffisamment durables (fig. III-*a*, 4).

Au cours de ces mesures, il est essentiel de maintenir l'échantillon dans une obscurité aussi complète et uniforme que possible pour éviter au maximum les effets de photoconductivité. Cela conduit à réaliser une enceinte de mesure munie de coudes et de pointes, au détriment malheureusement de la vitesse de pompage. Il y a, en effet, deux sources de lumière inévitables : d'une part la jauge à ionisation, d'intensité constante mais assez forte, et d'autre part, le tube de liaison entre les parties étuvées et non étuvées du banc de pompage, d'intensité faible mais variable. Les précautions prises ont cependant permis de rendre négligeables les effets de photoconductivité.

2° Cas des échantillons de faible résistivité.

La résistivité de ces échantillons se situe entre 2 et 5 Ω cm et les variations relatives de résistance à observer sont petites. Pour les mesurer, nous avons utilisé un pont de Wheatstone légèrement modifié. Le montage est indiqué sur la figure III-*a*, 6.

Les résistances R sont des résistances étalons égales de forte valeur ($10^5$ Ω) et $r$ une résistance étalon variable de 0,1 Ω en 0,1 Ω. L'enregistreur E est un millivoltmètre continu de grande impédance, du type pont d'opposition. Les échantillons ayant une résistance très faible vis-à-vis de R, le courant est identique et constant dans chaque branche du pont. Au voisinage de l'équilibre, on a donc, si V est la tension de la pile et $V_E$ la tension aux bornes de l'enregistreur :

$$V_E = (r - x)\, I$$
$$= (r - x)\, \frac{V}{R} \quad .$$

On obtient ainsi une variation linéaire de $V_E$ en fonction de $x$.

Application numérique : $V = 100$ V
$R = 10^5$ Ω
$V_E = 2.10^{-6}$ V .

Cette valeur de $V_E$ correspond à la sensibilité de l'enregistreur. La sensibilité sur $\Delta x$ est alors :

$$\Delta x = \frac{R\, V_E}{V} = \frac{10^5 . 2 . 10^{-6}}{10^2} = 2.10^{-3}\ \Omega \ .$$

Cette sensibilité s'est avérée largement suffisante.

La question des contacts ne s'est pas posée dans ces expériences, d'une part parce que la résistivité avait été déterminée avec précision au cours des mesures d'effet Hall et de conductivité déjà décrites et que seules ses variations nous intéressent, d'autre part parce que la taille importante des échantillons permet de les fixer directement entre les électrodes de tungstène par l'intermédiaire d'une couche d'alliage In-Ga dont la diffusion dans le tungstène n'est pas à craindre même à 450 °C (fig. III-*a*, 5).

## E. — Mesures de différence de potentiel de Volta.

### 1° Signification.

Avant de décrire les détails du dispositif expérimental, il est nécessaire de voir quelle est la signification des mesures faites.

Soit un condensateur dont les plateaux sont formés de deux solides différents. Si ce condensateur est mis en court-circuit, on sait qu'il existe une différence de potentiel de Volta, ou de contact, entre les surfaces des deux solides, cette différence de potentiel étant égale à la différence de leurs travaux de sortie. On sait également que les niveaux de Fermi s'égalisent.

Supposons maintenant que le condensateur est formé d'un métal et d'un semi-conducteur, dont les travaux de sortie sont respectivement $\psi_M$ et $\psi_s$ par rapport au niveau de Fermi. Un métal bien choisi permet d'assurer que $\psi_M$ reste constant. La mesure des variations de différence de potentiel de Volta correspond alors à celle des variations de $\psi_s$ .

Or l'énergie $\psi_s$ nécessaire à un électron pour quitter le semi-conducteur peut être considérée (fig. III-*b*, 1) comme la somme d'une énergie $\psi_{s_0}$ fixe dépendant uniquement du réseau cristallin et d'un terme $\varphi_s$ dont les variations dépendent de la densité de charges en surface. En fait, en reprenant les notations du chapitre I, $\varphi_s$ est égal à $eV_s$ .

Dans l'hypothèse de l'échantillon semi-infini, la distance séparant le niveau de Fermi de la bande de conduction est constante dans la région de volume où l'influence de la surface est négligeable. Les variations de la différence de potentiel de Volta représentent alors directement les variations de $eU_s$, qui correspond au degré de courbure des bandes dans la région de charge d'espace.

Dans l'hypothèse de l'échantillon d'épaisseur finie, lorsque la région de charge d'espace s'étend à la totalité du semi-conducteur, la distance du niveau de Fermi à la bande de conduction n'est plus indépendante de la charge en surface. Dans ces conditions, la mesure de différence de potentiel de Volta ne présente que peu d'intérêt puisqu'elle ne permet d'atteindre que la somme des variations de $U_s$ et $V_o$ . C'est pourquoi, dans nos expériences, ces mesures n'ont été faites que dans le cas des échantillons faiblement résistants, pour lesquels l'approximation du spécimen semi-infini est valable.

Si maintenant, une pile de tension $E_o$ est placée dans le circuit du condensateur, les niveaux de Fermi se trouvent décalés d'autant. En particulier, si $eE_o$ est égale et opposée à la différence de potentiel de Volta, la différence de potentiel entre les deux surfaces est nulle.

2° Principe de la mesure.

La méthode utilisée est celle du condensateur vibrant, de Lord Kelvin. Considérons un condensateur dans lequel un des plateaux est animé d'un mouvement sinusoïdal par rapport à l'autre. S'il existe une différence de potentiel continue E entre les deux plateaux, et que l'on réunit ceux-ci par l'intermédiaire d'une résistance R, le déplacement de charge détermine l'apparition d'une différence de potentiel alternative aux bornes de la résistance.

Nous allons évaluer les possibilités de cette méthode.

Soit un circuit comme celui indiqué figure III-*c*, dans lequel $C_v$ est la capacité du condensateur vibrant, R la résistance aux bornes de laquelle le signal alternatif est recueilli et $C_p$ la capacité parasite constante du circuit.

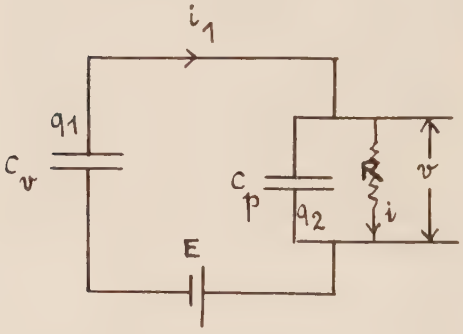



FIGURE III-c

On peut expliciter $C_v$ par :

$$C_v = \frac{C_o}{1 + \varepsilon \cos \omega t} .$$

D'autre part, les équations suivantes doivent être vérifiées :

$$\begin{cases} \frac{q_1}{C_v} + R\, i = E \\ R\, i = \frac{q_2}{C_p} \\ q_1 = q_2 + q \ . \end{cases}$$

L'équation différentielle en $q$ est alors :

$$R\left(1 + \frac{C_p}{C_v}\right) \frac{dq}{dt} + \frac{q}{C_v} = E ,$$

soit

$$R\left(1 + \frac{C_p(1 + \varepsilon \cos \omega t)}{C_o}\right) \frac{dq}{dt} + \frac{q}{C_o}(1 + \varepsilon \cos \omega t) = E .$$

Un calcul rigoureux est peu clair et pénible. Pour avoir une idée de la sensibilité de la méthode, nous allons faire deux approximations. Nous allons supposer tout d'abord que $C_p$ est grand

devant $C_o$ (pratiquement $\frac{C_p}{C_o} \sim 25$); dans ces conditions, en négligeant 1 devant $\frac{C_p}{C_o}(1 + \varepsilon \cos \omega t)$, il vient :

$$R C_p \frac{dq}{dt} + q = \frac{C_o E}{1 + \varepsilon \cos \omega t}.$$

Si maintenant, de façon beaucoup plus grossière, on suppose $\varepsilon$ petit devant 1 (en fait, $\varepsilon$ est de l'ordre de 0,5), l'équation s'écrit simplement :

$$R C_p \frac{dq}{dt} + q = C_o E (1 - \varepsilon \cos \omega t).$$

La solution de cette équation est de la forme :

$$q = f(t) \exp - \frac{t}{R C_p}.$$

En substituant dans l'équation différentielle, il vient :

$$f'(t) = \frac{C_o E}{R C_p}(1 - \varepsilon \cos \omega t) \exp + \frac{t}{R C_p},$$

soit

$$f(t) = \frac{C_o E}{R C_p} \exp \frac{t}{R C_p}\left[ R C_p - \frac{\varepsilon}{\omega} \frac{1}{1+1/RC_p \omega} \left(\frac{1}{RC_p\omega} \cos \omega t + \sin \omega t\right)\right] + C^{te},$$

c'est-à-dire, en négligeant le terme transitoire :

$$q = \frac{C_o E}{R C_p}\left[ R C_p - \frac{R C_p \varepsilon}{R C_p \omega + 1}\left(\frac{1}{R C_p \omega} \cos \omega t + \sin \omega t\right)\right].$$

Si maintenant on impose expérimentalement $RC_p \omega \gg 1$, la tension alternative aux bornes de R s'écrit :

$$v = R \frac{dq}{dt} \simeq \varepsilon \frac{C_o}{C_p} E \cos \omega t. \qquad \text{(III-1)}$$

Application numérique :

$$R = 10^9\ \Omega, \quad C_p = 10^{-10}\ F, \quad C_o = 4.10^{-12}\ F$$
$$\omega = 1{,}5.10^2\ s^{-1} \quad \text{et} \quad \varepsilon = 0{,}5.$$

Ces chiffres correspondent à peu près aux conditions expérimentales choisies et sont en accord avec les approximations qui viennent d'être faites; en effet :

$$\frac{C_p}{C_o} = \frac{10^{-10}}{4.10^{-12}} = 25 \gg 1,$$
$$RC_p = 10^9.10^{-10} = 0{,}1\ s,$$
$$RC_p\omega = 10^9.10^{-10}.1{,}5.10^2 = 15 \gg 1.$$

Dans ces conditions, le signal correspondant à une tension continue de 1 *m*V sera de :

$$v_{eff} = 0{,}5 . 4 . 10^{-2} . 10^{-3} . \frac{1}{\sqrt{2}} \simeq 14\ \mu V\ .$$

C'est pratiquement la sensibilité limite de la méthode, car nous n'avons pas tenu compte des couplages parasites qui se produisent entre la bobine d'excitation du plateau vibrant et le système de détection, et qu'il est impossible d'éviter complètement.

3° Cellule de mesure.

Nous avions à concilier les impératifs *a priori* contradictoires suivants :

Construire une cellule de faible volume avec une capacité parasite variable minimum;

— Assurer un blindage électrostatique en utilisant aussi peu de métal que possible;

Entretenir depuis l'extérieur de la cellule la vibration d'un plateau du condensateur en utilisant une énergie minimum, en raison des couplages parasites.

Les deux premiers problèmes ont été résolus par l'emploi d'une peinture au platine qui, testée, a montré une différence de potentiel de Volta de l'ordre de 100 mV par rapport à la grille de platine utilisée comme électrode vibrante de référence. Par conséquent, si nous reprenons l'expression (III-1), il est possible d'évaluer l'amplitude de ce signal parasite.

En effet, si nous utilisons les mêmes chiffres que dans l'application numérique précédente, et si l'on veut que cette amplitude soit, disons, inférieure à 5 μV, il faut :

$$\varepsilon' C'_o < \frac{v_{eff}\, C_p \sqrt{2}}{E}\ ,$$

soit :

$$\varepsilon' C'_o < \frac{5 . 10^{-6} . 10^{-10} \sqrt{2}}{10^{-1}} = 0{,}7 . 10^{-14}\ F\ .$$

Or, si la capacité parasite est assimilée à un condensateur plan, l'électrode de référence ayant une surface S de 2 cm², on doit avoir :

$$C'_o = \frac{\varepsilon_0 S}{e'_o}$$

$\varepsilon_o$ étant la constante diélectrique du vide : $8{,}85.10^{-14}$ F/cm , et $e'_o$ étant la distance moyenne entre les plateaux du condensateur.

Comme l'amplitude de vibration de l'électrode de référence est de l'ordre de $2.10^{-2}$ cm, $\varepsilon'$ s'écrit :

$$\varepsilon' = \frac{2.10^{-2}}{e'_o} ,$$

ce qui entraîne :

$$\varepsilon' C'_o = \frac{2.10^{-2}.\ \varepsilon_o\ S}{e'^2_o} < 0{,}7.10^{-14}$$

soit

$$e'^2_o > \frac{2.10^{-2}.8{,}85.10^{-14}.2}{0{,}7.10^{-14}} = 0{,}7 ,$$

ou encore

$$e_o > 0{,}84 \text{ cm} .$$

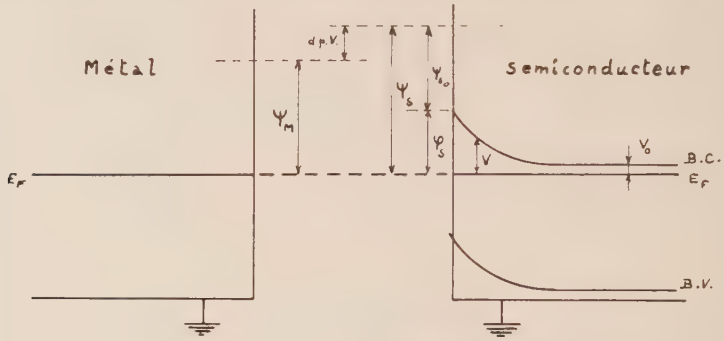
On voit que, dans ces conditions, une cellule dont la paroi est partout à plus de 2 cm de l'électrode vibrante suffit à éliminer pratiquement toute influence des capacités parasites sur la mesure.

Le problème de l'entretien de la vibration de l'électrode de référence est le plus délicat à résoudre et c'est lui, en fait, qui limite la sensibilité de la méthode à 1 mV, le bruit dû à la résistance et aux amplificateurs étant négligeable vis-à-vis du signal produit par les couplages parasites qui est à la même fréquence que le signal à détecter.

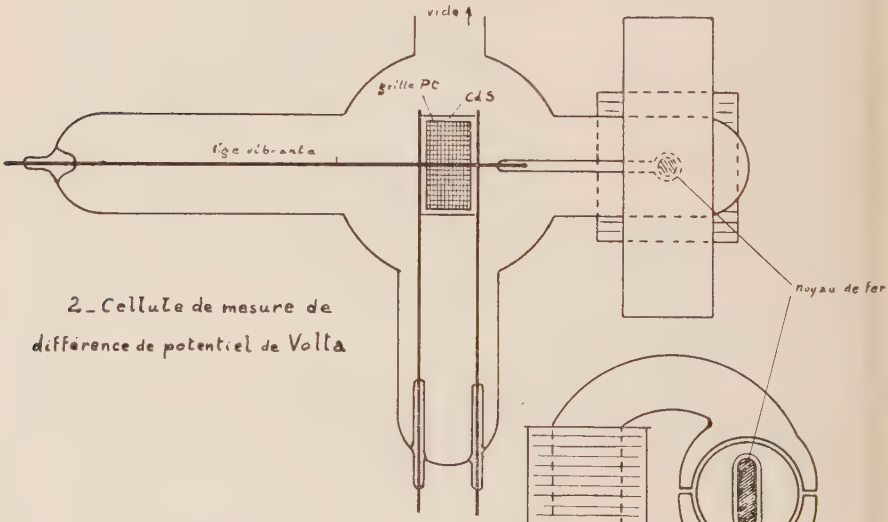
Pour limiter l'importance de ces couplages, on peut agir sur trois facteurs. Tout d'abord, il faut entretenir une vibration d'amplitude suffisante en utilisant le moins d'énergie possible. A cet effet, le plateau vibrant étant monté sur un fil de tungstène de 12/10 mm de diamètre servant à la fois de sortie électrique et de support, nous nous plaçons à la fréquence de résonance mécanique du système. Les inconvénients de cette solution sont les suivants : le montage s'avère très sensible aux chocs d'une part; d'autre part, le réglage de la fréquence est très aigu, et il est nécessaire d'éviter toute dérive du générateur B.F. et les battements qu'elle entraînerait.

Il faut ensuite éloigner au maximum le système d'excitation de la partie détection du système vibrant. Pour cela, il est nécessaire d'augmenter la longueur de la tige vibrante, ce qui ne peut être fait indéfiniment, car la fréquence de résonance méca-

nique devient trop faible. Pratiquement, nous nous sommes placés à une fréquence située entre 20 et 25 Hz, ce qui nous




1_ Condensateur métal-semiconducteur en court-circuit.




2_ Cellule de mesure de différence de potentiel de Volta

3_ Système d'entretien de l'électrode vibrante

_FIGURE III-8_

laisse une longueur du système vibrant, rendu aussi léger que possible, d'environ 17 cm.

Le troisième facteur sur lequel il soit possible d'agir est le

système d'excitation lui-même, dont on doit diminuer au maximum le rayonnement. Une simple bobine est une solution à éliminer, l'essai en a été fait. Le système adopté a été finalement le suivant : la tige vibrante étant terminée par un noyau de fer cylindrique enrobé de verre, nous avons utilisé un stator de petit moteur électrique ; les lignes de champ sont ainsi maintenues dans le circuit magnétique et concentrées sur le noyau de fer (voir fig. III-*b*, 3).

Le schéma de la cellule utilisée est donné sur la figure III-*b*, 2.

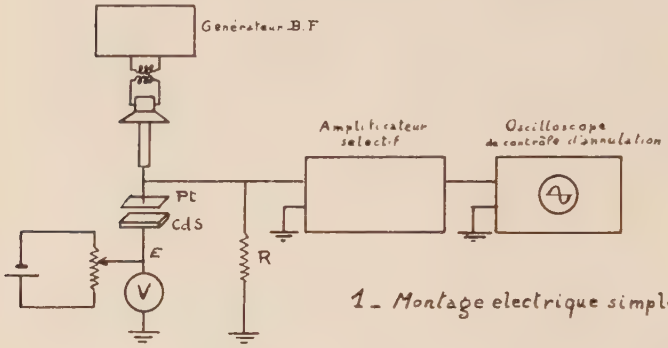
Il faut encore signaler un problème que nous n'avons pas pu résoudre de façon satisfaisante : celui de la nature de l'électrode de référence. Étant donné que notre étude prépondérante porte sur l'action de l'oxygène, il était indispensable d'utiliser un métal insensible superficiellement à son action. *A priori*, il est possible de choisir entre l'or et les métaux de la famille du platine. C'est ce dernier métal qui a été préféré, car un essai fait avec une électrode d'or a montré qu'il fallait une quantité trop importante de métal pour conserver une rigidité mécanique suffisante, en particulier pendant l'étuvage de la cellule. Malheureusement, si le platine s'est montré insensible à l'oxygène, il n'en a pas été de même en ce qui concerne l'action de l'hydrogène par exemple, où nous avons constaté une variation de différence de potentiel de Volta de 100 mV. Nous reviendrons sur cette question lors de l'interprétation des résultats.

### 4° Montage électrique de mesure.

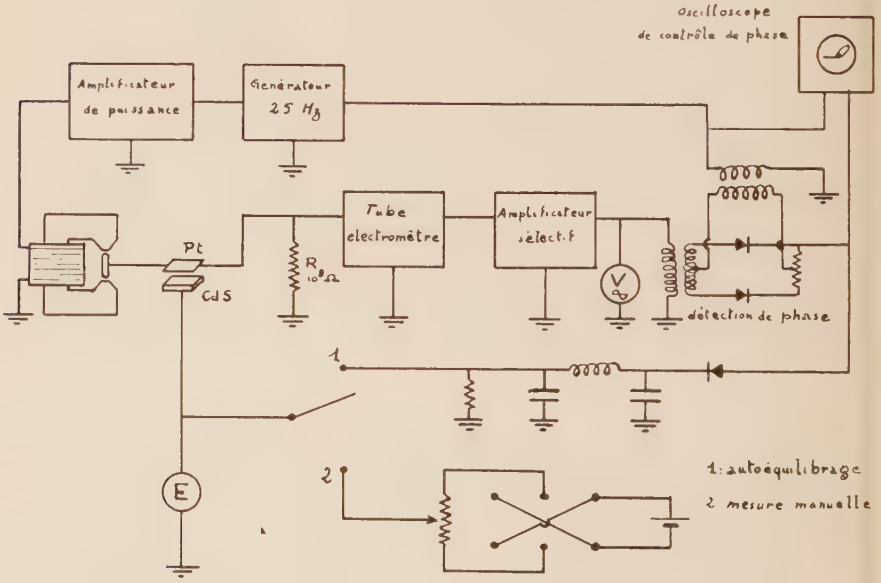
Le montage élémentaire de mesure de la différence de potentiel de Volta est indiqué sur la figure III-*a*. Le signal alternatif est recueilli, aux bornes de la résistance R, sur la grille d'un tube électromètre qui fonctionne comme adaptateur d'impédance ; il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur sélectif, puis détecté par exemple sur un oscilloscope. Le potentiel variable E sur l'échantillon est contrôlé par un potentiomètre en série avec une pile. Un voltmètre V nous indique la différence de potentiel de Volta lorsque le signal alternatif est minimum.

C'est le montage qui permet les mesures les plus précises. Mais lorsque la différence de potentiel de Volta varie dans le temps, il nécessite une présence continuelle de l'opérateur pour modifier la valeur de la tension d'opposition E.

Pour les cas fréquents où les mesures sont de longue durée, un dispositif d'auto-équilibrage dû à C. Rigaux et J. M. Thuil-




1 _ Montage electrique simple




2 _ Montage électrique utilisé

## _ FIGURE III-d _

*Mesure de la différence de potentiel de Volta.*

lier (12) a été adopté. Ce système utilise le signal alternatif amplifié et redressé comme tension d'opposition sur l'échantillon.

En effet, soient G le gain de l'amplificateur, $V_o$ la différence de potentiel de Volta et V la tension d'opposition obtenue après amplification et redressement du signal alternatif. La différence de potentiel continue entre les plateaux du condensateur vibrant vaut $V_o$-V. Le signal alternatif correspondant est donc, d'après l'expression (III-1) :

$$\varphi_{\text{eff}} = \varepsilon \frac{C_o}{C_p} (V_o - V) \frac{\sqrt{2}}{2} .$$

On doit donc avoir :

$$G \varphi_{\text{eff}} = V ,$$

soit

$$G \varepsilon \frac{C_o}{C_p} (V_o - V) \frac{\sqrt{2}}{2} = V .$$

Si l'on veut $V_o - V$ de l'ordre de 1 mV pour $V_o = 200$ mV, on voit qu'il faut, en prenant toujours les mêmes valeurs numériques que précédemment :

$$G \sim \frac{V}{(V_o - V) \varepsilon \frac{C_o}{C_p} \frac{\sqrt{2}}{2}} = \frac{10^{-1}}{14.10^{-6}} \simeq 7\,000 .$$

On voit que la méthode ne s'applique qu'aux variations relativement lentes de la différence de potentiel de Volta, car la précision de la mesure dépend du gain de l'amplificateur. On est donc amené à utiliser suivant les circonstances, soit la mesure directe, soit la mesure par auto-équilibrage.

Lors du passage à $V_o - V = 0$ , le signal alternatif s'annule en changeant de phase. Cela permet d'assurer la stabilité de l'auto-équilibrage.

D'autre part, le système d'entretien du vibreur comporte un amplificateur de puissance fonctionnant en classe B de façon à n'amplifier qu'une alternance. Ceci est nécessaire, car l'amplification de la sinusoïde complète tendrait à faire vibrer l'électrode de référence à une fréquence double.

Le schéma global utilisé est indiqué sur la figure III-*d*, 2.

## CHAPITRE IV

# RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET INTERPRÉTATION

## A. — Généralités.

Avant de procéder à un examen détaillé des résultats obtenus, quelques remarques générales peuvent être rappelées.

### 1° Surface idéale et surface réelle.

Tout d'abord, la surface du cristal a toujours été jusqu'ici implicitement considérée comme idéale, c'est-à-dire, en fait, constituée par un plan réticulaire dont l'aire est identique à l'aire géométrique macroscopique. En réalité, il s'agit là d'une aire minimum, et l'aire effective est certainement plus grande, leur rapport pouvant varier dans d'importantes proportions, en particulier suivant la manière dont les cristaux ont été obtenus. Ainsi, à aire apparente égale, un cristal dont les faces ont été simplement polies au papier abrasif a une aire réelle plus grande que si la surface a subi un poli optique; une surface obtenue par clivage est celle qui doit se trouver la plus proche d'une surface idéale. Dans ces conditions, si la surface est homogène, la densité d'états de surface par $cm^2$ apparente est égale au produit d'une constante caractéristique de l'échantillon considéré par la densité d'états de surface par $cm^2$ réelle. Dans la suite, nous continuerons à considérer que la surface est idéale mais en prenant une densité d'états de surface corrigée par cette constante. Ainsi l'expression (II-1) de cinétique de chimisorption, qui s'écrivait :

$$\frac{dN_c}{dt} = A\ M_s\ n_s\ ,$$

peut être conservée, la constante précédente étant incorporée dans A qui devient une section efficace de capture apparente.

2° Equilibre de chimisorption.

Une autre remarque concerne la position d'équilibre qui est atteinte en fin de chimisorption lorsque $dN_c/dt$ tend tend vers zéro. La vitesse de chimisorption peut en effet s'annuler de plusieurs manières.

Nous avons dit que l'expression (II-1), reproduite ci-dessus, n'était valable que si l'on se trouve suffisamment éloigné de l'équilibre. Cependant, on sait que dans le CdS les processus qui font intervenir les trous dans la bande de valence sont négligeables, lorsque les expériences sont faites dans l'obscurité, ce qui est le cas ici. On peut donc admettre que, même au voisinage de l'équilibre, ces processus n'interviennent pas. L'expression (II-1) garde alors sa validité à l'équilibre, à condition de considérer $M_s$ comme une densité effective de niveaux d'énergie possibles en surface. Dans ces conditions, l'équilibre peut être atteint de deux façons différentes :

*a*) $n_s = 0$. Cela signifie que l'équilibre est atteint par épuisement en volume des électrons susceptibles d'être capturés en surface. Ceci ne peut se produire que dans le cadre de l'échantillon d'épaisseur finie, le niveau de Fermi se trouvant au bas de la bande d'états de surface.

*b*) $M_s = 0$. $M_s$ étant pris comme une densité effective de niveaux possibles en surface, ce cas se divise en deux processus distincts. L'un correspond à une saturation réelle des états de surface, c'est-à-dire que l'ensemble des niveaux qui se trouvent entre la bande de valence et la bande de conduction sont occupés. Ceci implique que le niveau de Fermi se trouve très près de la bande de conduction, même au voisinage de la surface, et exclut par conséquent la possibilité d'une barrière de potentiel positive importante. Cette situation n'est donc possible que dans le cadre de l'échantillon semi-infini, avec une forte densité de niveaux donneurs de faible énergie d'ionisation au voisinage de la surface.

L'autre processus d'équilibre, le plus général, est celui dans lequel le nombre d'électrons capturés en surface est égal au nombre d'électrons libérés. Le niveau de Fermi se situe alors entre le bas de la bande d'états de surface et la bande de conduction.

### 3° État initial des échantillons.

Un premier point présente une difficulté dans la détermination de l'état initial lors d'une expérience de cinétique de chimisorption. On sait en effet l'existence des états de surface propres du cristal, mais leur position et leur densité réelles ne sont pas connues. Suivant celles-ci, il est possible de se trouver en présence d'une charge superficielle initiale fixe, positive ou négative, même en l'absence d'atomes étrangers chimisorbés. Cependant, pour le CdS, le fait même que la chimisorption de l'oxygène se produise effectivement, exclut la possibilité d'états propres qui se comportent en accepteurs profonds.

Mais l'état initial dépend aussi du traitement subi par l'échantillon avant l'admission de gaz. Il est donc nécessaire ici de revenir sur un point déjà signalé précédemment concernant l'évolution irréversible des cristaux d'un cycle de mesures à l'autre. Deux phénomènes peuvent en effet se produire :

D'une part une perte de soufre, d'autre part une diffusion éventuelle des atomes étrangers chimisorbés.

Prenons par exemple le cas d'un échantillon soumis, au cours de l'expérience précédente, à l'action de l'oxygène. Lors de la mise sous vide, les atomes d'oxygène physisorbés libèrent la surface qui ne contient donc plus que des ions chimisorbés, formant un recouvrement restreint, et les atomes de soufre et de cadmium du cristal.

Le CdS est un composé sublimable sous vide vers 750 °C, température à laquelle on observe une dissociation partielle importante. En effet, nous avons effectué des évaporations lentes, sous vide, de CdS en poudre et l'on constate que, sur cible froide, le dépôt initial est essentiellement formé de soufre, alors que, si la totalité de la poudre est sublimée, on obtient en fin d'expérience un dépôt en grande partie formé de cadmium.

L'enceinte dans laquelle est placé l'échantillon étant étuvée plusieurs heures à 450 °C, il faut s'attendre à une faible dissociation partielle du CdS, le soufre ainsi libéré étant éliminé par la pompe. Il y a donc apparition d'un certain nombre de lacunes de soufre en surface qui sont susceptibles, tant que dure l'étuvage, de diffuser à l'intérieur de l'échantillon.

Une autre observation nous a permis de confirmer la création de ces lacunes de soufre, auxquelles on attribue la luminescence verte du CdS. Celle-ci a en effet été constatée après

traitement sous vide sur des échantillons qui ne l'avaient pas montrée initialement.

Cette apparition de lacunes de soufre, qui constitue la première modification due au traitement préliminaire, affecte la répartition des niveaux d'énergie sur une certaine épaisseur à partir de la surface. Nous verrons plus loin que les expériences faites montrent qu'il s'agit de niveaux donneurs et qu'il est possible d'évaluer approximativement la profondeur de pénétration de ces lacunes, dont on peut attendre un effet important dans le cas des échantillons résistants.

La surface comporte d'autre part une certaine densité d'ions oxygène chimisorbés qui à 450 °C ne demeurent pas nécessairement fixes. Ils peuvent encore, soit se désioniser et quitter la surface, soit diffuser vers l'intérieur de l'échantillon. Or, on sait par les expériences de Blail (22) que, si les monocristaux de CdS formés sous atmosphère neutre sont de couleur jaune, ceux obtenus en présence d'oxygène paraissent d'autant plus bruns que la densité d'oxygène est plus forte, ce changement de couleur apparaissant lorsqu'elle atteint $10^{13}$ $cm^{-3}$ environ. Comme nos cristaux, initialement jaunes, ont montré une couleur de plus en plus brune d'une expérience à l'autre, il y a lieu d'admettre une diffusion au moins partielle de l'oxygène chimisorbé.

Pour estimer la profondeur de diffusion de ces ions, un échantillon, ayant subi une dizaine de cycles de mesures sous oxygène, a été brisé de façon à pouvoir en examiner la coupe. On a pu constater que la couleur jaune initiale persiste sur presque toute l'épaisseur de l'échantillon. La diffusion de l'oxygène est donc faible, disons de l'ordre de quelques microns au maximum.

Suivant la position occupée dans le réseau cristallin, plusieurs niveaux peuvent correspondre à un atome d'oxygène en volume. S'il occupe une position substitutionnelle par rapport au soufre en occupant une lacune par exemple, son rôle doit être très peu différent de celui du soufre lui-même. S'il occupe une position interstitielle, il est logique d'admettre qu'il lui correspond au moins un niveau profond susceptible d'accueillir un électron, ce qui lui ferait jouer le rôle d'un piège, tel qu'on l'a défini antérieurement.

En définitive, le traitement thermique sous vide provoque des modifications dans la répartition des différents niveaux

d'énergie possibles en volume dans la région voisine de la surface. Ces modifications, que l'on peut appeler $\Delta N_D$ pour les lacunes et $\Delta N_P$ pour les pièges, seront plus ou moins sensibles suivant leurs importances relatives vis-à-vis des densités initiales de niveaux donneurs $N_{Do}$ et de niveaux pièges $N_{Po}$. Si ces densités initiales sont notablement affectées, il faut s'attendre à une répartition du potentiel au voisinage de la surface dépendant fortement de ces modifications.

Dans certains cas, le traitement thermique est suivi d'un bombardement électronique. Sa durée étant relativement faible, il n'entraîne pas de modification profonde, aucune diffusion notable n'ayant le temps d'avoir lieu. Il est cependant nécessaire de distinguer le cas où il se produit une évaporation partielle de l'échantillon du cas où il ne s'en produit pas. Si le spécimen est intégralement conservé, le seul effet notable possible consiste en l'apparition d'une certaine densité de lacunes soufre supplémentaires en surface. On arrive donc à une situation analogue à la précédente. Si, au contraire, une évaporation partielle se produit, le traitement précédent est partiellement ou même complètement annihilé. On retrouve alors un échantillon avec ses propriétés de volume initiales, mais possédant en plus une région superficielle d'épaisseur très faible pourvue d'un grand nombre de lacunes.

L'examen des résultats expérimentaux qui va être fait maintenant doit permettre de préciser les structures initiales réellement obtenues à la suite des divers traitements subis par les échantillons.

### B. — Action de l'oxygène sur les échantillons peu résistants.

Les caractéristiques constantes de ces échantillons ont été données dans le chapitre précédent. Rappelons que ce sont des monocristaux de type $n$, comportant une densité pratiquement homogène de donneurs que l'on peut supposer tous ionisés, $N_D = 5.10^{15}$ par $cm^3$, la mobilité de Hall $\mu$ étant de 360 $cm^2V^{-1}s^{-1}$. L'épaisseur des échantillons étant toujours supérieure au millimètre, on se place dans le cas du semiconducteur semi-infini.

Il ne sera pas tenu compte des variations de mobilité qui se produisent au voisinage de la surface par suite de la courbure des bandes. Quelques mesures d'effet de champ ont en effet

montré qu'elles étaient négligeables dans l'évaluation de la variation du nombre d'électrons libres lors de la chimisorption.

Il ne sera pas tenu compte non plus de l'orientation cristalline des échantillons, les mesures n'ayant pas permis de mettre en évidence un comportement différent suivant la direction de l'axe *c*.

### 1° Résultats expérimentaux.

Le cycle expérimental de traitement des surfaces et de mesure a été précédemment décrit. Rappelons que les mesures de conductivité et de différence de potentiel de Volta sont effectuées au cours de cycles différents et que les échantillons ne subissent pas de bombardement électronique.

La répétition, au cours de cycles différents, des mesures de différence de potentiel de Volta montre que les variations de $U_s$ au cours du temps, ainsi obtenues directement, sont reproductibles, aux erreurs de mesure près. La figure IV-*a*, 1 donne la variation $\Delta U_s$ de $U_s$ en fonction de Log *t*, $\Delta U_s$ étant nulle à l'instant initial. L'accroissement très rapide de $U_s$ tout de suite après l'entrée d'oxygène ne permet pas de faire une mesure précise dans un délai plus court qu'une minute. Par la suite, la variation étant de plus en plus lente, on peut considérer que la précision des points obtenus est de l'ordre de 2 mV. L'équilibre obtenu après 20 heures est très stable à 212 mV $\pm$ 1 mV.

Les mesures de conductivité ne sont précises que pendant un temps relativement court, par suite des fluctuations de la résistance moyenne de l'échantillon dues à d'autres causes que la chimisorption et qui sont inévitables. En effet, si les bruits d'une fréquence suffisamment élevée peuvent être éliminés par une grande constante de temps de l'appareil de mesure, limitée cependant par la vitesse de variation de conductivité, les fluctuations lentes indépendantes de la chimisorption enlèvent toute signification aux mesures. On est donc obligé de se limiter à l'intervalle de temps au cours duquel la variation de conductivité due à la chimisorption est grande vis-à-vis des autres causes d'évolution. Durant les quelques minutes de cet intervalle cependant, la précision obtenue est excellente. La variation de résistance $\Delta R$ ainsi connue en fonction du temps permet de déterminer $N_c$, densité de charge superficielle par $cm^2$ due à la

chimisorption en fonction du temps, c'est-à-dire $N_s$, à une constante près.

En effet, on peut écrire les expressions connues :

$$R = \rho \frac{l}{s}$$

et

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \mu n e \ ;$$

on a donc :

$$\frac{\Delta R}{R} = -\frac{\Delta n}{n} \ . \qquad \text{(IV-1)}$$

Si maintenant on appelle $\mathcal{V}$ le volume, S l'aire totale et $s$ la section de l'échantillon en forme de parallélépipède, étant donné que l'on suppose les donneurs tous ionisés et les pièges tous occupés, on a :

$$-\Delta n . \mathcal{V} = N_c S \ , \qquad \text{(IV-2)}$$

et, N étant la densité apparente de donneurs :

$$n = N \ .$$

En portant dans (IV-1), il vient :

$$N_c = \frac{\mathcal{V}}{S} N \frac{\Delta R}{R} \ ,$$

soit, en tenant compte des différentes dimensions de l'échantillon et des expressions de R et $\sigma$ :

$$N_c = \mu N^2 e \frac{s^2}{S} \Delta R \ . \qquad \text{(IV-3)}$$

La figure IV-*a*, 2 donne la variation de $N_c$ en fonction de Log $t$ obtenue expérimentalement. La courbe ainsi obtenue étant une droite, on peut écrire :

$$\Delta N_s = \alpha \Delta(\text{Log } t) \qquad (t \neq 0)$$

soit

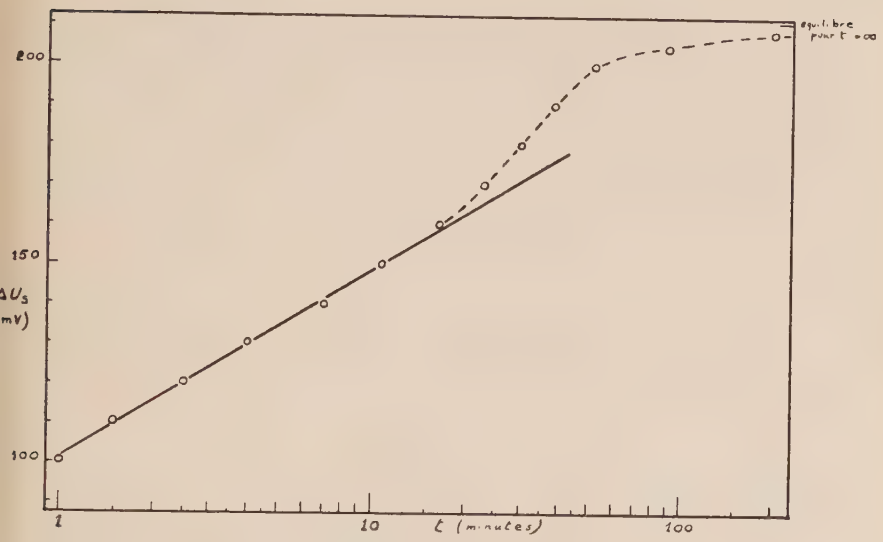
$$\frac{dN_s}{dt} = \frac{\alpha}{t} = \beta e^{-\gamma N_s} \ .$$

La cinétique suit donc la loi d'Elovich, tout au moins au début de chimisorption.

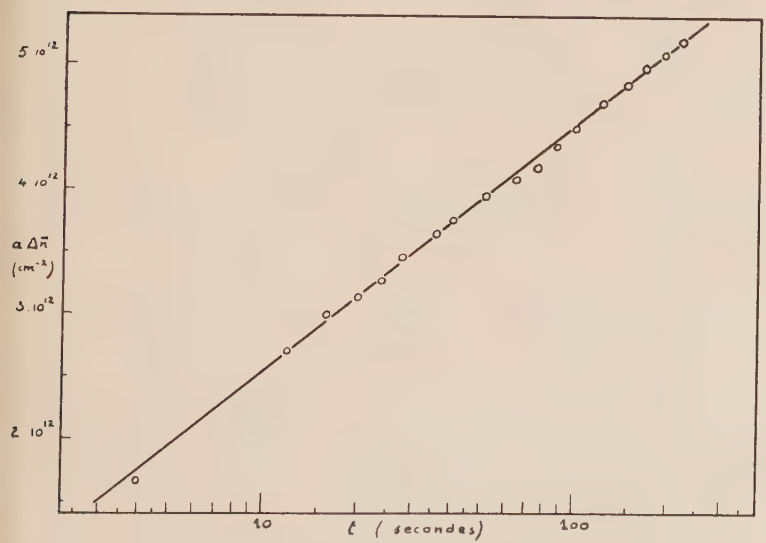
2° Interprétation.

Reprenons l'expression (II-1), exprimant la vitesse de chimisorption :

$$\frac{dN_s}{dt} = A M_s n_s \ .$$




1 – Variation de différence de potentiel de Volta en fonction du temps




2 – Variation du nombre d'électrons libres en fonction du temps

## – FIGURE IV-a –

Chimisorption de $O_2$ sur du CdS contenant $5\,10^{15}$ donneurs par $cm^3$

En admettant que l'on se trouve, au début du phénomène, suffisamment loin de l'équilibre, la densité d'états libres $M_s$ à la surface peut être considérée comme constante. D'autre part, si l'établissement de l'équilibre électrique est rapide, c'est-à-dire si la diffusion des électrons libres n'intervient pas, l'expression de la vitesse de chimisorption se simplifie et devient, K étant une constante :

$$\frac{dN_s}{dt} = K\, e^{-u_s} .$$

Pour que cette loi théorique s'accorde avec les données expérimentales précédentes, il est nécessaire que la relation suivante soit vérifiée :

$$\Delta U_s = B N_s .$$

Expérimentalement, $\Delta U_s$ étant comme $N_s$ une fonction linéaire de Log $t$ dans l'intervalle de temps correspondant (fig. IV-*a*, 1) cette relation est satisfaite. Il faut cependant remarquer que cet intervalle de temps commun aux deux courbes est relativement faible. On dispose néanmoins d'un nombre de points expérimentaux suffisant pour que l'accord soit indiscutable.

Il reste encore à justifier théoriquement l'obtention d'une relation linéaire entre $N_s$ et $U_s$ .

Dans le cas d'une distribution homogène de donneurs, de densité apparente N, supposés tous ionisés, on sait, dans l'approximation de l'échantillon semi-infini, par l'équation (I-19) que :

$$N_s = \pm \sqrt{\frac{2\, kT\, \varepsilon\, \varepsilon_o\, N}{e^2}} \left[ (u_s - 1 + e^{-u_s}) \right]^{1/2} .$$

Une relation linéaire entre $N_s$ et $U_s$, dans ces conditions, n'est susceptible d'être vérifiée, de façon approchée, que dans un voisinage restreint de $u_s = 0$ qui ne peut en aucun cas correspondre au domaine de variation linéaire de 110 mV obtenu expérimentalement.

Or l'expression de $N_s$ peut être caduque pour deux raisons.

Tout d'abord, il est possible que les niveaux donneurs soient trop profonds pour que l'on puisse admettre leur ionisation totale. Il serait alors nécessaire de reprendre les équations (I-14) et I-20) qui fourniraient une nouvelle expression de $N_s$.

Mais cela serait certainement insuffisant, car la raison primordiale du désaccord réside dans le fait que la densité relative de donneurs N ne peut être considérée comme constante particulièrement au voisinage de la surface.

Pour mettre ceci en évidence, il est possible de faire une estimation de la répartition des niveaux d'énergie au voisinage de la surface.

Si l'on reprend l'expression (I-18), qui revient à donner une évaluation de la largeur de barrière $l$ dans le cas de l'échantillon semi-infini :

$$l^2 \, N \sim 10^7 \text{ cm}^{-1} .$$

Pour $N = 5.10^{15}$ cm$^{-3}$, on en déduit :

$$l \sim \sqrt{\frac{10^7}{5.10^{15}}} = 0{,}5 \, \mu .$$

Or nous avons vu qu'au cours du traitement thermique sous vide, il y avait création et diffusion de lacunes S et diffusion d'ions oxygène à partir de la surface. La figure IV-*a* montre qu'il y a environ $8. \, 10^{12}$ atomes d'oxygène chimisorbés par cm$^2$ à chaque expérience. En admettant alors qu'il y a de l'ordre de $10^{12}$ atomes d'oxygène qui diffusent, ils se répartirent grosso modo suivant une fonction échelon dont l'épaisseur est de l'ordre du micron, soit une densité moyenne de pièges de $10^{16}$ cm $^{-3}$.

Les lacunes S pour leur part dont la création est continue en surface pendant l'étuvage vont se répartir de façon beaucoup plus inhomogène. Si l'on admet un coefficient de diffusion analogue à celui de l'oxygène, l'épaisseur de la région perturbée sera encore de l'ordre du micron. Le nombre total de lacunes ainsi formées est plus difficile à évaluer, car il dépend de la durée de l'étuvage. Cependant, les expériences faites montrent que, d'une expérience à l'autre, la variation de résistance mesurée augmente, la variation totale de $U_s$ restant à peu près constante. Ceci prouve que la densité apparente de donneurs au voisinage de la surface augmente aussi, le nombre de lacunes S créées étant par conséquent d'un ordre de grandeur équivalent au nombre d'ions oxygène diffusés.

En définitive, la région de charge d'espace est tout entière contenue dans une zone où il existe plusieurs niveaux d'énergie dont les densités respectives varient en fonction de l'abscisse. La forme de la répartition du potentiel, et par conséquent la

relation entre $N_s$ et $U_s$, dépendent fortement de ces densités. Comme elles sont elles-mêmes fonction d'un grand nombre de paramètres qui ne sont pas connus avec précision (coefficients de diffusion, densités moyennes, énergies d'ionisation), un traitement quantitatif du problème, par intégration numérique de l'équation de Poisson, serait tout à fait illusoire.

Qualitativement cependant, il est possible de conclure que l'on se trouve dans une situation analogue au cas 3 de la figure I-*c* correspondant à une charge superficielle négative, une première région à majorité de donneurs (lacunes S), une deuxième région à forte densité de pièges, ceux-ci n'étant d'ailleurs pas nécessairement majoritaires, suivie enfin d'une troisième région où l'homogénéité initiale de l'échantillon est conservée. De plus, la cinétique observée au début de chimisorption montre que les électrons libres présents dans la région I sont en nombre suffisant pour assurer le phénomène dans sa phase initiale. En ce qui concerne l'approche de l'équilibre, qui ne peut être analysée que par les courbes de variation de la différence de potentiel de contact, on constate que, si l'amplitude de variation totale est toujours à peu près la même et que l'allure initiale est identique, on peut tendre vers l'équilibre très vite (cas de la figure IV-*a*, 1) soit beaucoup plus lentement. D'après le modèle précédent, ceci s'interprète aisément : dans le premier cas l'ensemble de la chimisorption est assurée par la région I tandis que dans le second, un certain nombre d'électrons de volume doit traverser la barrière de potentiel intermédiaire due aux pièges.

L'extrapolation de la loi $\Delta U_s = B N_c$ donne une évaluation de la densité $N_c$ à l'équilibre. $U_s$ variant d'environ 210 mV de l'état initial à l'équilibre, on obtient une densité maximum de $8{,}5.10^{12}$ par $cm^2$ d'aire apparente. La surface ayant un poli optique d'assez mauvaise qualité, on doit se trouver dans une position d'équilibre où les processus d'ionisation et de neutralisation se compensent, la surface n'étant pas encore saturée.

### C. — Action de l'oxygène sur les échantillons résistants.

1° Modèle de l'état initial.

a) *En volume.*

La très forte résistivité des échantillons utilisés, avant tout traitement de surface, située entre $10^{10}$ et $10^{11}$ Ω cm, peut s'expliquer *a priori* de plusieurs façons.

Tout d'abord, si la densité de donneurs en volume $N_D$ est plus grande que la densité de pièges $N_P$ et si l'énergie d'ionisation $E_i$ des niveaux donneurs est inférieure à $kT$, la densité d'électrons libres $n$ est égale à $N_D - N_P$ et pratiquement indépendante de la température.

Si, $N_D$ étant toujours plus grande que $N_P$, l'énergie d'ionisation $E_i$ des niveaux donneurs est supérieure à $kT$, la densité d'électrons libres $n$ est égale à $(N_D - N_P)\, e^{-E_i/kT}$ et varie avec la température suivant la loi classique :

$$\text{Log } \frac{n_2}{n_1} = E_i \left( \frac{1}{kT_1} - \frac{1}{kT_2} \right).$$

Si, au contraire, $N_P$ est plus grande que $N_D$, l'énergie de neutralisation $E_p$ des niveaux pièges étant supérieure à $kT$, la densité d'électrons libres $n$ est égale à $N_D\, e^{-E_p/kT}$, les niveaux pièges occupés se comportant comme des donneurs profonds. Là encore, on doit observer une variation linéaire de Log $n$ en fonction de $1/kT$ de pente $E_p$.

Les expériences de conductivité en fonction de la température faites sur les échantillons non encore traités montrent une variation suivant la loi classique et correspondant à une énergie d'ionisation de 0,35 eV environ.

En volume, on se trouve donc en présence soit d'une majorité de donneurs profonds soit d'une majorité de pièges avec $E_p = 0{,}35$ eV.

b) *En surface.*

L'état initial au voisinage de la surface a déjà été discuté. En résumé, il a été montré qu'au cours du traitement préliminaire, par étuvage puis bombardement électronique, il y avait apparition d'une certaine densité de lacunes soufre susceptibles de diffuser et agissant comme donneurs ainsi qu'une diffusion d'une partie des ions oxygène chimisorbés dont le comportement peut être différent suivant la position dans le réseau. Un ion oxygène peut en effet soit remplacer un atome soufre en annihilant une lacune, soit se mettre en position interstitielle et constituer par conséquent un niveau piège. On peut admettre que la position substitutionnelle est la plus probable étant donné les analogies entre les atomes soufre et oxygène, et la répartition des niveaux pièges dans l'échantillon sera par conséquent considérée comme homogène et constante.

Il n'en sera pas de même en ce qui concerne les niveaux donneurs. A partir de la surface, il y aura d'abord une densité de lacunes relativement forte, dues essentiellement au bombardement électronique dont la brièveté empêche toute diffusion. Ensuite, on doit trouver une densité de lacunes décroissante dont la distribution exacte dépend de leur coefficient de diffusion, de la répartition du potentiel dans la région de charge d'espace, de leur énergie d'ionisation et, bien entendu, du nombre de lacunes apparaissant en surface par unité de temps pendant l'étuvage.

Tout d'abord, il est nécessaire d'avoir une estimation de l'énergie d'ionisation des lacunes. Les mesures de conductivité en fonction de la température sur des échantillons ayant subi un certain nombre de traitements montrent que les variations de la densité de porteurs libres sont d'autant plus faibles que la densité de lacunes est plus grande, Log $n$ n'étant plus fonction linéaire de 1/T au voisinage de la température ordinaire. Ceci prouve d'une part que le nombre total de lacunes dans l'échantillon n'est jamais grand par rapport au nombre de niveaux profonds initialement présents, et d'autre part que leur énergie d'ionisation est petite devant 0,35 eV. Dans ces conditions, il sera admis dans la suite que les lacunes soufre sont des niveaux donneurs qui peuvent être considérés comme tous ionisés. (Energie d'ionisation de 0,03 eV d'après Kroger, Vink et Van der Boomgaard) (23).

La diffusion des lacunes dépend donc fortement de la situation en volume de l'échantillon. En effet, si la densité de pièges y est beaucoup plus grande que la densité de donneurs initiale, $N_P \gg N_{D_0}$ , les lacunes s'ionisent positivement, les électrons étant piégés en volume. Il apparaît donc un champ électrique qui tend à faire progresser les lacunes vers l'intérieur de l'échantillon en plus de la diffusion normale due au gradient de concentration. Il en est de même si l'échantillon contient en volume une majorité de donneurs profonds. Puis, lorsque la densité de lacunes tend vers la densité de pièges, le champ électrique tend vers zéro. La pénétration n'a plus lieu alors que par la diffusion due aux variations de concentration.

Un traitement mathématique de la diffusion des lacunes de soufre n'est pas nécessaire. Nous verrons par la suite que les approximations simples qui vont être faites permettent d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus.

Trois cas peuvent en effet se présenter :

α) L'épaisseur en surface de la zone à majorité de lacunes est négligeable. Ce cas sera traité en considérant qu'à l'instant initial, il y a une charge superficielle de densité $N_{s_0}$ positive équilibrée par le nombre correspondant d'électrons piégés en volume. ($N_P \gg N_D$).

β) L'épaisseur de la zone à majorité de lacunes est grande devant la largeur de la région de charge d'espace due à la jonc-

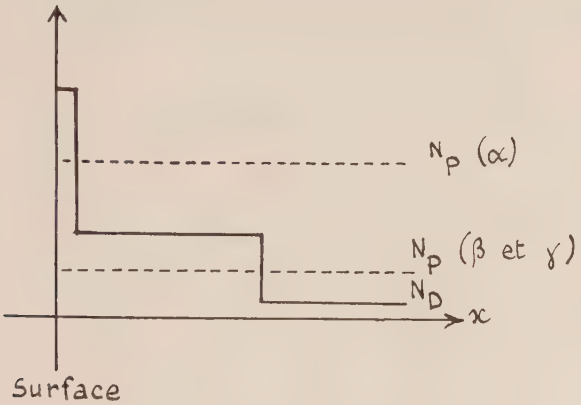



FIGURE IV-*b*

tion avec la zone à majorité de pièges. Nous ferons alors l'approximation d'une densité de lacunes majoritaires constante.

γ) Ce troisième cas est intermédiaire par rapport aux deux précédents. Il faut alors considérer trois régions. La première est la surface même, affectée encore d'une charge superficielle positive. La deuxième est une région à majorité de lacunes que nous supposerons constante. La troisième est le reste de l'échantillon comportant une majorité de pièges.

La figure IV-*b* résume les trois cas envisagés et les approximations faites.

Le cas où des niveaux donneurs profonds seraient en majorité en volume ne sera pas traité. Le rejet de cette éventualité sera justifié dans la suite.

2° Répartition du potentiel a l'instant initial.

Les trois cas qui viennent d'être définis vont être examinés à l'aide des résultats établis au cours du chapitre I.

*a*) $N_P \gg N_D$ et $N_{s_o} > 0$ .

Sauf peut-être au voisinage immédiat de la surface, la densité d'électrons libres est partout négligeable. En effet, si la bande de conduction devient très proche du niveau de Fermi à la surface, les électrons libres qui subsistent peuvent être incorporés dans $N_{s_o}$ qui est rendue ainsi un peu moins positive. La neutralité électrique globale de l'échantillon s'écrit donc :

$$\int_o^a (N_P^- - N_D^+)\, dx = N_{s_o}$$

D'autre part, l'équation de Poisson (I-6) s'exprime ici par :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{e}{\varepsilon\ \varepsilon_o} (N_D^+ - N_P^-) \ ,$$

l'équation (I-8) s'écrivant :

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)_{x=a} = - \frac{e}{\varepsilon\ \varepsilon_o} N_{s_o} \ .$$

Mais on peut considérer que tous les pièges, jusqu'à une distance $l$ de la surface, sont occupés, les suivants étant pratiquement vides (approximation des bandes paraboliques). La densité de charges négatives est alors $N_P^- = N_P$ sur une épaisseur $l$, la densité $N_D^+$ étant négligeable. Au-delà de $l$, on admet la neutralité électrique, les charges $N_D^+$ de volume étant compensées par une même densité de pièges occupés, le potentiel dans cette deuxième région étant alors constant.

L'équation de Poisson se réduit alors à :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = - \frac{eN_P}{\varepsilon\ \varepsilon_o} \ .$$

En appelant $V_o$ le potentiel constant en volume et en posant $V - V_o = U$ , l'origine des abscisses étant prise à une distance $l$ de la surface, cette équation s'intègre en donnant :

$$U = - \frac{e\ N_P}{2\ \varepsilon\ \varepsilon_o} x^2 \ ,$$

soit, en surface :

$$U_s = -\frac{e\,N_P}{2\,\varepsilon\,\varepsilon_o}\,l^2 .$$

Comme la neutralité électrique s'exprime par :

$$N_{s_o} = N_P\,l ,$$

le potentiel $U_s$ s'écrit encore :

$$U_s = -\frac{e\,l\,N_{s_o}}{2\,\varepsilon\,\varepsilon_o} = -\frac{e\,N_{s_o}^2}{2\,\varepsilon\,\varepsilon_o N_P} . \qquad \text{(IV-4)}$$

Et le champ électrique à l'abscisse $x$ s'écrit :

$$E(x) = \frac{e\,N_P\,x}{\varepsilon\,\varepsilon_o} . \qquad \text{(IV-5)}$$

La figure IV-*c* donne l'allure de la structure de bande.

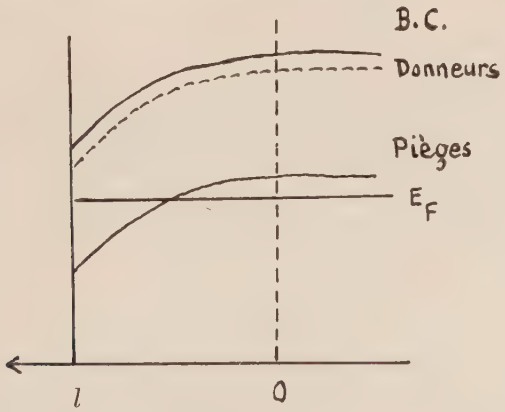



FIGURE IV-c

*b*) $N_D > N_P$ .

Ce cas est celui où la structure de bande au voisinage de la surface est déterminée dans l'approximation de l'échantillon semi-infini à majorité de donneurs tous ionisés par les équations données au chapitre I. La charge d'espace provoquée par la jonction entre la région à majorité de lacunes et la région à majorité de pièges n'intervient pas dans la répartition du potentiel au voisinage de la surface. La relation entre la charge superficielle et le potentiel à la surface $U_s$ est donnée par l'équa-

tion (I-19) valable pour une densité relative de donneurs constante :

$$N_s = \pm \sqrt{\frac{2\ kT\ \varepsilon\ \varepsilon_0\ N}{e^2}} \left[ u_s - 1 + e^{-u_s} \right]^{1/2} .$$

*c*) Cas intermédiaire.

Une image qualitative de la répartition du potentiel a été donnée au cours du chapitre I sur la figure I-*c*, 1 pour un cas analogue. Il faut cependant remarquer une différence, car le niveau de Fermi doit couper le niveau dû aux pièges. La densité de porteurs libres au voisinage de la surface ne peut plus être considérée comme négligeable, comme dans le cas *a*), pas plus que l'influence de la jonction comme dans le cas *b*).

### 3° Cinétiques de chimisorption.

Nous allons maintenant étudier les processus de chimisorption qui interviennent à la suite de l'admission d'oxygène. L'équilibre sera toujours supposé suffisamment éloigné pour que la densité d'états libres en surface puisse être considérée comme constante. A cette condition, la vitesse de chimisorption s'écrit (éq. II, 1) :

$$\frac{dN_c}{dt} = A\ n_s\ , \qquad \text{(IV-6)}$$

A étant une constante et $n_s$ la densité d'électrons libres en surface. Cette équation n'est vraie que si le nombre d'électrons libres arrivant en surface est plus grand que le nombre d'électrons capturés par les niveaux superficiels.

Si, au contraire, tous les électrons libres arrivant en surface sont capturés, la vitesse de chimisorption s'écrit :

$$e\ \frac{dN_c}{dt} = j_s\ . \qquad \text{(IV-7)}$$

Dans un cas comme dans l'autre, il s'agit d'obtenir une expression de la conductivité de l'échantillon en fonction du temps. Il est clair que cette expression dépend du processus de transfert des électrons vers la surface. Nous allons maintenant analyser les différents types de transfert possibles pour les trois situations initiales qui ont été mises en évidence.

*a*) $N_P \gg N_D$ et $N_{s_o} > 0$ .

La quasi-totalité des électrons est initialement piégée en volume dans une région d'épaisseur $l$ à partir de la surface.

Tant que la charge superficielle $N_s$ ($t$) reste positive, le champ électrique dans la région de charge d'espace tend à entraîner les électrons libres vers la surface.

Dans ces conditions, les deux cas correspondant aux expressions (IV-6) et (IV-7) doivent être examinés.

α) Transfert rapide vers la surface, $N_s > 0$ .

C'est le cas de l'expression (IV-6). Nous supposerons que le transfert des électrons libres est suffisamment rapide pour que l'équilibre électrique soit en permanence réalisé. La densité d'électrons libres en surface s'écrit alors :

$$n_s = n_o \, e^{-u_s} .$$

L'expression de la vitesse de chimisorption devient donc :

$$\frac{dN_c}{dt} = A \, n_o e^{-u_s} .$$

D'autre part, à chaque instant, la structure de bande au voisinage de la surface s'obtient de la même façon qu'à l'état initial. La variation de potentiel entre le volume et la surface s'exprime par conséquent par :

$$U_s = \frac{kT}{e} u_s = - \frac{e \, N_s^2}{2\varepsilon \, \varepsilon_o \, N_P} .$$

La vitesse de chimisorption s'écrit alors :

$$\frac{dN_c}{dt} = A \, n_o \exp \left[ \frac{e^2 \, N_s^2}{2 \, kT \, \varepsilon \, \varepsilon_o \, N_P} \right] . \qquad \text{(IV-8)}$$

Celle-ci est positive, car nous avons antérieurement défini la vitesse de chimisorption comme positive pour un accroissement de la densité de charges négatives en surface.

La charge superficielle à l'instant $t$ vaut :

$$N_s \, (t) = N_{s_o} - N_c \, (t) .$$

Par conséquent :

$$\frac{dN_s}{dt} = - \frac{dN_c}{dt} . \qquad \text{(IV-9)}$$

En supposant la densité d'électrons libres $n_o$ en volume constante, l'équation (IV-8) s'intègre, en tenant compte de (IV-9) :

$$\int_{N_{s_o}}^{N_s} \exp \left| - \frac{e^2 \, N_s^2}{2 \, kT \, \varepsilon \, \varepsilon_o \, N_P} \right| dN_s = - A \, n_o \, t ,$$

soit

$$\operatorname{erf}\left[\frac{e\,N_{s_0}}{(2\,kT\,\varepsilon\,\varepsilon_o\,N_P)^{1/2}}\right] - \operatorname{erf}\left[\frac{e\,N_s}{(2\,kT\,\varepsilon\,\varepsilon_o\,N_P)^{1/2}}\right] = Kt\ , \tag{IV-10}$$

K est une constante caractéristique de l'échantillon.

Il reste à obtenir une relation entre la conductivité $\sigma$ et $N_s$. Soit $\bar{n}$ la densité moyenne d'électrons libres dans l'échantillon. On a, si $a$ est la demi-épaisseur du cristal :

$$\bar{n} = \frac{1}{a}\int_o^a n\ (x)\ dx\ ,$$

l'origine étant prise ici au centre de l'échantillon.

Or, la contribution de la région comprise entre l'origine et $(a - l)$ peut être considérée comme constante, donc :

$$\bar{n} = n_o + \frac{1}{a}\int_o^l n\ (x)\ dx\ ,$$

la nouvelle origine étant prise à la distance $l$ de la surface. Comme $n$ est connue en fonction de $x$ :

$$n\ (x) = n_o\, e^{-u} = n_o \exp\left[\frac{e^2\ N_P\ x^2}{2\ kT\ \varepsilon\ \varepsilon_o}\right]\ ,$$

il vient :

$$\bar{n} = n_o\ (1 + \frac{1}{a}\int_o^l \exp\left[\frac{e^2\ N_P\ x^2}{2\ kT\ \varepsilon\ \varepsilon_o}\right] dx)\ .$$

la borne supérieure $l$ étant une fonction de $t$ : $\quad l = \dfrac{N_s(t)}{N_P}$ .

On montre alors facilement que

$$\frac{d\bar{n}}{dt} = -\frac{1}{A\ a\ N_P}\left(\frac{dN_s}{dt}\right)^2\ . \tag{IV-11}$$

L'ensemble des relations (IV-10) et (IV-11) fournit ainsi les variations de conductivité de l'échantillon au cours du temps, car

$$\frac{d\,\sigma}{dt} = \mu\, e\, \frac{d\,\bar{n}}{dt}\ .$$

On peut remarquer que cette expression se simplifie pour $(e^2 N_s^2)/(2kT\ \varepsilon\varepsilon_o\ N_P) \ll 1$ et qu'alors $d\bar{n}/dt$ devient constante, mais cette approximation entraîne $|\ eU_s\ | \ll kT$ et par conséquent l'hypothèse de la totalité des pièges occupés sur une épaisseur $l$ ne peut plus être admise.

β) Transfert lent vers la surface, $N_s > 0$ .

Nous allons supposer maintenant que la vitesse de chimisorption est régie par le nombre d'électrons arrivant en surface, l'expression (IV-7) étant alors valable.

L'état initial du système étant connu, il faut écrire ses équations d'évolution en fonction du temps et de l'abscisse. Soient $j(x, t)$ le courant et $n(x, t)$ la densité d'électrons libres, soient $N_P^-(x, t)$ la densité de pièges occupés, $N_P$ étant la densité de pièges, et $E(x, t)$ le champ électrique dans la région de charge d'espace. L'origine des abscisses est placée à la distance $l$ de la surface, initialement définie par $N_{s_0}/N_P$ et l'instant $t = 0$ est pris au moment de l'admission d'oxygène. Si D est le coefficient de diffusion des électrons libres et $\mu$ leur mobilité, on a la relation :

$$j(x, t) = \mu e n(x, t) E(x, t) + e D \frac{\partial n}{\partial x} . \quad \text{(IV-12)}$$

D'autre part, l'équation de Poisson s'écrit :

$$\frac{\partial E(x, t)}{\partial x} = \frac{e}{\varepsilon \varepsilon_o}\left[ N_P^-(x, t) + n(x, t) \right] . \quad \text{(IV-13)}$$

On peut encore écrire deux équations pour exprimer qu'il y a conservation du nombre de particules. Tout d'abord, la variation du nombre de pièges occupés à l'abscisse $x$ au cours du temps est égale à la différence entre le nombre de pièges occupés qui se neutralisent et le nombre d'électrons libres qui sont capturés par les pièges vides, c'est-à-dire :

$$\frac{\partial N_P^-}{\partial t} = \beta n (N_P - N_P^-) - \alpha N_P^- . \quad \text{(IV-14)}$$

Enfin, de la même manière, pour les électrons libres, en tenant compte de la variation de courant en fonction de l'abscisse :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \alpha N_P^- - \beta n (N_P - N_P^-) - \frac{1}{e}\frac{\partial j}{\partial x} . \quad \text{(IV-15)}$$

On dispose ainsi d'un système de quatre équations d'évolution reliant les quatre fonctions inconnues. L'état initial étant connu, ce système possède une solution unique. Il est clair cependant qu'un tel système ne peut être résolu de façon simple sans approximation. Ainsi, tant que le champ électrique E est suffisant, l'équation (IV-12) se simplifie, car le terme de diffusion peut être négligé. Il reste alors :

$$j(x, t) = \mu e n E . \quad \text{(IV-12')}$$

La somme des équations (IV-14) et (IV-15) donne :

$$\frac{\partial (n + N_p^-)}{\partial t} = - \frac{1}{e} \frac{\partial j}{\partial x} \quad . \tag{IV-16}$$

Pour pouvoir poursuivre, il est nécessaire de faire quelques hypothèses restrictives supplémentaires. Tout d'abord, on peut supposer que, comme à l'instant initial, la densité d'électrons libres reste négligeable devant le nombre de pièges occupés au cours du temps.

L'équation de Poisson (IV-13) se réduit alors à :

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{e}{\varepsilon \, \varepsilon_o} N_p^- \quad . \tag{IV-13'}$$

Dans ces conditions, deux cas limites vont être plus particulièrement étudiés maintenant : dans le premier, il sera admis que l'électron une fois libéré parvient à la surface sans recombinaison; dans le second, on supposera qu'il se produit un grand nombre de libérations et de recombinaisons avant que l'électron ne parvienne en surface.

Premier cas : Recombinaison en volume négligeable.

Ce processus ne peut être envisagé qu'aux premiers instants de la chimisorption, puisque le champ électrique doit être important et le nombre de pièges occupés voisin du nombre total de pièges. Le terme de recombinaison étant négligé dans les équations (IV-14) et (IV-15), le système à résoudre s'écrit :

$$j = \mu \, e \, n \, E \tag{IV-12'}$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{e}{\varepsilon \, \varepsilon_o} N_p^- \tag{IV-13'}$$

$$\frac{\partial N_p^-}{\partial t} = - \alpha \, N_p^- \tag{IV-14'}$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \alpha \, N_p^- - \frac{1}{e} \frac{\partial j}{\partial x} \tag{IV-15'}$$

$\alpha$ est une constante exprimant la probabilité de neutralisation d'un piège par unité de temps. L'équation (IV-14') s'intègre immédiatement et, en tenant compte qu'à l'instant initial $N_p^-(O) \simeq N_p$, on a :

$$N_p^- = N_p \, e^{-\alpha t} \quad . \tag{IV-17}$$

Ceci, reporté dans (IV-13'), entraîne :

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{e N_P}{\varepsilon \varepsilon_o} e^{-\alpha t} ,$$

soit, en intégrant, en tenant compte qu'à l'instant initial $E = \frac{e N_P}{\varepsilon \varepsilon_o} x$ (éq. IV-5) :

$$E = \frac{e N_P}{\varepsilon \varepsilon_o} x \, e^{-\alpha t} = \frac{e N_P^-}{\varepsilon \varepsilon_o} x . \qquad \text{(IV-18)}$$

L'expression (IV-12') s'écrit alors :

$$j = \frac{\mu e^2}{\varepsilon \varepsilon_o} n \, x \, N_P^- \, (t) ,$$

d'où

$$\frac{\partial j}{\partial x} = \frac{\mu e^2}{\varepsilon \varepsilon_o} N_P^- \frac{\partial (nx)}{\partial x} .$$

D'autre part, dans l'équation (IV-15'), $N_P^-$ étant fonction de $t$ seul, on peut écrire :

$$\frac{\partial n}{\partial N_P^-} \frac{dN_P^-}{dt} = \alpha N_P^- - \frac{\mu e}{\varepsilon \varepsilon_o} N_P^- \frac{\partial (nx)}{\partial x} .$$

soit, en tenant compte de (IV-14') :

$$-\alpha \frac{\partial n}{\partial N_P^-} = \alpha - \frac{\mu e}{\varepsilon \varepsilon_o} \frac{\partial (nx)}{\partial x} ,$$

c'est-à-dire encore :

$$\frac{\partial n}{\partial N_P^-} - \frac{\mu e}{\alpha \varepsilon \varepsilon_o} x \frac{\partial n}{\partial x} + 1 - \frac{\mu e}{\alpha \varepsilon \varepsilon_o} n = 0 ,$$

et, en posant $\beta = \mu e / \alpha \varepsilon \varepsilon_o$ , on arrive à :

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial n}{\partial N_P^-} - x \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{1}{\beta} - n = 0 . \qquad \text{(IV-19)}$$

Cette équation est linéaire, on peut donc écrire le système différentiel suivant :

$$\beta \, dN_P^- = -\frac{dx}{x} = \frac{dn}{n - \frac{1}{\beta}} .$$

Ceci, en intégrant, fournit deux relations :

$$x\ e^{\beta N_P^-} = C_1$$

et

$$x\left(n - \frac{1}{\beta}\right) = C_2\ .$$

La solution générale de l'équation (IV-19) est donc :

$$x\left(n - \frac{1}{\beta}\right) = f\ (x\ e^{\beta N_P^-})\ . \qquad \text{(IV-20)}$$

La fonction $f$ inconnue est déterminée à partir des conditions initiales :

$$n(x,0) = n_o e^{-u} = n_o \exp\left(\frac{e^2\ N_P}{2\ kT\ \varepsilon\ \varepsilon_o}\ x^2\right)$$

$$N_P^-\ (O) = N_P$$

qui deviennent :

$$x\left[n_o \exp\left(\frac{e^2\ N_P}{2\ kT\ \varepsilon\ \varepsilon_o}\ x^2\right) - \frac{1}{\beta}\right] = f\ (x\ e^{\beta N_P})\ ,$$

soit

$$f\ (\theta) = \theta\ e^{-\beta N_P}\left[\ n_o \exp\left(\frac{e^2\ N_P\ e^{-2\beta N_P}}{2\ kT\ \varepsilon\ \varepsilon_o}\ \theta^2\right) - \frac{1}{\beta}\right].$$

Si l'on reporte dans (IV-20), on obtient finalement :

$$n = n_o \exp\left[-\beta\ (N_P - N_P^-\ ) + \frac{e^2\ N_P \exp\ [-2\beta\ (N_P - N_P^-\ )]}{2\ kT\ \varepsilon\ \varepsilon_o}\ x^2\right]$$

$$+ \frac{1}{\beta}\left[1 - \exp\ [-\ \beta(N_P - N_P^-\ )]\right]\ .$$

Le courant d'électrons libres $j_s$ en surface s'écrit alors :

$$j_s = \frac{\mu\ e^2}{\varepsilon\ \varepsilon_o}\ N_P^-\ l\Big\{ n_o \exp\Big[-\beta\ (N_P - N_P^-\ )$$

$$+ \frac{e^2\ N_P \exp\ [-2\beta(N_P - N_P^-\ )]}{2\ kT\ \varepsilon\ \varepsilon_o}\ l^2\Big] + \frac{1}{\beta}\Big[1 - \exp\ [-\beta(N_P - N_P^-\ )]\Big]\Big\}\ .$$

Comme $\quad l = \dfrac{N_{S_o}}{N_P} = \dfrac{N_S}{N_P^-}$

et que $\quad e\dfrac{dN_c}{dt} = j_s = -\ e\dfrac{dN_S}{dt}\ ,$

la relation entre la vitesse de chimisorption et la charge superficielle s'écrit :

$$-\frac{dN_s}{dt} = \frac{\mu e}{\varepsilon \varepsilon_o} N_s \left\{ n_o \exp \left[ -\beta N_P \left(1 - \frac{N_s}{N_{s_o}}\right) + \frac{e^2 N_{s_o}^2 \exp\left[-2\beta N_P \left(1 - \frac{N_s}{N_{s_o}}\right)\right]}{2kT \varepsilon \varepsilon_o N_P} \right] + \frac{1}{\beta}\left[1 - \exp\left[-\beta N_P \left(1 - \frac{N_s}{N_{s_o}}\right)\right]\right] \right\} .$$

Pour qu'un tel processus soit observable, il est nécessaire que le taux de neutralisation des pièges, donné par $\alpha$, soit faible, c'est-à-dire que la variation de $N_P$ avec le temps soit lente. Pour fixer les idées, prenons $\alpha = 10^{-3}\ s^{-1}$, $\beta$ vaut alors :

$$\beta = \frac{\mu e}{\alpha \varepsilon \varepsilon_o} = \frac{90.1{,}6.10^{-19}}{10^{-3}.10^{-12}} \sim 1{,}4.10^{-2} .$$

Comme $N_P$ doit être, disons, de l'ordre de $10^{15}$ (à $10^2$ près), $\beta N_P$ est donc égal, approximativement à $10^{13}$ .

Une telle valeur de $\beta$ entraîne que, dès que $N_s$ est différent de $N_{s_o}$, on a :

$$\frac{dN_s}{dt} \simeq \frac{\mu e}{\beta \varepsilon \varepsilon_o} N_s = \alpha N_s$$

et

$$n \simeq \frac{1}{\beta} < 10^2\ \text{cm}^{-3} . \qquad \text{(IV-21)}$$

Une telle densité de porteurs libres est pratiquement inobservable. Le processus envisagé conduit donc en un temps très court à une résistance pratiquement infinie de l'échantillon.

Deuxième cas : Transfert avec recombinaisons multiples.

Si l'on admet qu'un électron, avant de parvenir à la surface, se libère et se recombine plusieurs fois, il faut que sa durée de vie soit faible vis-à-vis du temps qui serait nécessaire pour parcourir la distance le séparant de la surface. Ceci implique par conséquent une épaisseur $l$ de la région de charge d'espace assez grande, et par conséquent une densité de pièges assez

faible, pour que le libre parcours de l'électron puisse être considéré comme petit vis-à-vis de $l$. Le champ électrique dans la région de charge d'espace doit alors être faible, et l'on peut admettre que les électrons et les pièges se trouvent entre eux à l'équilibre statistique, c'est-à-dire que l'on a :

$$N_p^- \quad (x,t)\, e^{-E_p/kT} = n\,(x,t)\ . \qquad \text{(IV-22)}$$

D'autre part, les équations du courant et de Poisson sont conservées :

$$j\,(x,t) = \mu\, e\, n\,(x,t)\ \mathrm{E}\,(x,t) \qquad \text{(IV-12')}$$

$$\frac{\partial \mathrm{E}}{\partial x} = \frac{e}{\varepsilon\, \varepsilon_o}\, N_p^- \ . \qquad \text{(IV-13')}$$

L'équation (IV-16) devient, en négligeant $\partial n/\partial t$ devant $\partial N_p^-\, \partial/t$, en vertu de (IV-22) :

$$\frac{\partial N_p^-}{\partial t} = -\frac{1}{e}\frac{\partial j}{\partial x}\ . \qquad \text{(IV-16')}$$

En portant la valeur de $n$ donnée par (IV-22) dans (IV-12') et en dérivant par rapport à $x$, il vient :

$$\frac{\partial j}{\partial x} = \mu\, e\, e^{-E_p/kT}\, \frac{\partial\,(\mathrm{E}\, N_p^-)}{\partial x}\ ,$$

soit, en tenant compte de (IV-16') :

$$-\frac{\partial N_p^-}{\partial t} = \mu\, e^{-E_p/kT}\, \frac{\partial(\mathrm{E}N_p^-)}{\partial x}\ ,$$

d'où, en tirant $N_p^-$ de (IV-13') :

$$-\frac{\partial^2 \mathrm{E}}{\partial x\ \partial t} = \mu\, e^{-E_p/kT}\, \frac{\partial(\mathrm{E}\, \dfrac{\partial \mathrm{E}}{\partial x})}{\partial x}\ .$$

Cette dernière équation s'intègre en $x$, et l'on a :

$$-\frac{\partial \mathrm{E}}{\partial t} = \mu\, e^{-E_p/kT}\, \mathrm{E}\, \frac{\partial \mathrm{E}}{\partial x} - \varphi'\,(t)\ , \qquad \text{(IV-23)}$$

$\varphi'\,(t)$ étant une fonction inconnue du temps seul.

Cette équation est linéaire, et l'on peut donc écrire :

$$dt = \frac{dx}{\mu\, e^{-E_p/kT}\, \mathrm{E}} = \frac{d\mathrm{E}}{\varphi'(t)}\ .$$

ce qui s'intègre et donne :

$$E - \varphi(t) = C_1$$

et

$$\mu e^{-E_p/kT} E\, t - x = C_2 .$$

La solution générale de (IV-23) est alors :

$$\mu e^{-E_p/kT} E\, t - x = f[E - \varphi(t)] . \qquad \text{(IV-24)}$$

Comme, pour $t = 0$ , $E = \frac{e N_P}{\varepsilon \varepsilon_o} x$, il faut donc, quel que soit $x$ :

$$-x = f\left[\frac{e N_P}{\varepsilon \varepsilon_o} x - \varphi(0)\right] .$$

$$f(\theta) = -\frac{\varepsilon \varepsilon_o}{e N_P}\left[\theta + \varphi(0)\right] .$$

(IV-24) devient alors :

$$\mu e^{-E_p/kT} E\, t - x = -\frac{\varepsilon \varepsilon_o}{e N_P}\left[E + \varphi(0) - \varphi(t)\right] ,$$

soit

$$E = \frac{\frac{e N_P}{\varepsilon \varepsilon_o} x + \varphi(t) - \varphi(0)}{1 + \frac{\mu e N_P}{\varepsilon \varepsilon_o} e^{-E_p/kT} t} .$$

On montre facilement, en reportant dans l'équation (IV-23) que $\varphi(t)$ est une constante. Il reste par conséquent :

$$E = \frac{\frac{e N_P x}{\varepsilon \varepsilon_o}}{1 + \frac{\mu e N_P}{\varepsilon \varepsilon_o} e^{-E_p/kT} t} . \qquad \text{(IV-25)}$$

On en déduit que $N_P^-$ est une fonction du temps seul, ainsi que $n$ :

$$N_P^- = \frac{\varepsilon \varepsilon_o}{e} \frac{\partial E}{\partial x} = \frac{N_P}{1 + \frac{\mu e}{\varepsilon \varepsilon_o} N_P t\, e^{-E_p/kT}} \qquad \text{(IV-26)}$$

$$n = N_P^-\, e^{-E_p/kT} = \frac{N_P\, e^{-E_p/kT}}{1 + \frac{\mu e}{\varepsilon \varepsilon_o} N_P t\, e^{-E_p/kT}} .$$

Or à l'instant $t_o$ très voisin de $t = 0$, les électrons libres présents en surface au moment de l'admission d'oxygène sont capturés; si l'on appelle $n_i$ la densité d'électrons libres à cet instant $t_o$, on a :

$$n_i = N_P e^{-E_p/kT} .$$

$n$ peut alors s'écrire :

$$n = \frac{n_i}{1 + \frac{\mu e}{\varepsilon \varepsilon_o} n_i \, t} ,$$

soit encore :

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_i} = \frac{\mu e}{\varepsilon \varepsilon_o} t . \qquad \text{(IV-27)}$$

Dans cette dernière expression, $n$ et $n_i$ sont les densités d'électrons libres à l'instant $t$ et à l'instant $t_o$ voisin de 0, dans la région de charge d'espace, où les pièges sont effectivement occupés à l'instant initial. Si la région de charge d'espace s'étend sur l'ensemble de l'échantillon, le résultat est le même, la totalité des pièges en volume étant alors occupée.

Les hypothèses faites impliquent que la région de volume, où les pièges sont pratiquement vides, possède une très faible densité d'électrons libres. Dans ces conditions, la loi expérimentale qui doit être observée est :

$$R - R_o = K \, t . \qquad \text{(IV-28)}$$

La constante K peut être atteinte théoriquement, mais à condition de supposer la surface homogène. Elle s'exprime alors par :

$$K = \frac{a \, L}{s} \frac{N_P}{N_{S_o}} \frac{1}{\varepsilon \, \varepsilon_o} \qquad \text{(IV-28')}$$

$a$ : demi-épaisseur de l'échantillon

L : longueur de l'échantillon

$s$ : section de l'échantillon.

Si la surface n'est pas homogène, ce qui est le cas lorsqu'un bombardement électronique est pratiqué, il y a un facteur

géométrique supplémentaire qui peut être très important, dû au fait que le processus n'a lieu que sur une portion qui peut être minime de la surface.

γ) Diffusion vers la surface, $N_s \simeq 0$.

Toujours dans le cas d'une densité de pièges grande devant la densité de donneurs en volume, on doit arriver, à la suite d'un des processus précédents, à une situation dans laquelle la charge superficielle est pratiquement nulle, le champ électrique étant alors partout négligeable. S'il reste des niveaux libres en surface, les électrons susceptibles de les atteindre seront capturés et l'on doit donc s'attendre à un processus de diffusion, le déplacement de charge éventuel étant trop faible pour provoquer une modification sensible de la répartition du potentiel.

On doit alors se placer dans le cas des libérations et recombinaisons multiples et imposer comme condition aux limites que la densité d'électrons libres en surface est nulle.

Le courant de diffusion s'exprime par :

$$j\,(x,\,t) = e\,\mathrm{D}\,\frac{\partial n\,(x,\,t)}{\partial x}\quad . \tag{IV-29}$$

L'équation d'équilibre statistique s'écrit encore :

$$n\,(x,\,t) = \mathrm{N}_{\mathrm{P}}^{-}\;(x,\,t)\;e^{-\mathrm{E}_p/kT}\;, \tag{IV-22}$$

ainsi que l'équation approchée de conservation des charges :

$$\frac{\partial \mathrm{N}_{\mathrm{P}}^{-}}{\partial t} = -\,\frac{1}{e}\,\frac{\partial j}{\partial x}\,. \tag{IV-16'}$$

En dérivant (IV-29) par rapport à $x$, en portant dans (IV-16'), en exprimant $N_P^-$ à partir de (IV-22), on obtient l'équation en $n\,(x,\,t)$ suivante :

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \mathrm{D}\,e^{-\mathrm{E}_p/kT}\,\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = 0\;. \tag{IV-30}$$

C'est une équation de diffusion classique dans laquelle on a un coefficient de diffusion apparent $D_a$ tel que :

$$\mathrm{D}_a = \mathrm{D}\,e^{-\mathrm{E}_p/kT}\;. \tag{IV-31}$$

C'est donc une équation du type propagation de la chaleur qu'il s'agit de résoudre :

$$\frac{\partial n}{\partial t} - D_a \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = 0 \ . \qquad \text{(IV-32)}$$

L'origine étant placée au centre de l'échantillon, et les surfaces opposées étant supposées symétriques, les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)_{x=0} = 0 \qquad \text{(pas de courant au centre du cristal),}$$

$$n\ (a,t) = 0 \qquad \text{(pas d'électrons libres en surface) .}$$

L'état initial est défini par $n\ (x, 0) = n_o$ .

Un tel problème se résout aisément par la méthode des images. Il est en effet possible de rendre la fonction $n\ (x, t)$ périodique en $x$, de période $4\ a$, en effectuant une symétrie par rapport au point d'abscisse $a$ de l'axe des $x$.

$n$ peut alors se décomposer en série de Fourier :

$$n\ (x, t) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k\ (t)\ \cos \frac{\pi\ k\ x}{2\ a} \ , \qquad \text{(IV-33)}$$

$$n\ (x, 0) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k\ (0)\ \cos \frac{\pi\ k\ x}{2\ a} \ .$$

Le calcul des $A_k\ (0)$ se fait aisément, et l'on obtient :

$$A_k\ (0) = \begin{cases} 0 & \text{pour } k \text{ pair} \\ \dfrac{4\ n_o}{k\ \pi} & \text{pour } k = 4\ m + 1 \\ -\dfrac{4\ n_o}{k\ \pi} & \text{pour } k = 4\ m + 3 \ . \end{cases}$$

En reportant (IV-33) dans l'équation de diffusion (IV-32) :

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{dA_k(t)}{dt} \cos \frac{\pi\ k\ x}{2a} - D_a \sum_{k=0}^{\infty} A_k\ (t) \left(-\frac{\pi^2 k^2}{4\ a^2}\right) \cos \frac{\pi\ k\ x}{2a} = 0 \, .$$

Cette équation doit être satisfaite pour tout $x$, et par conséquent :

$$\frac{dA_k(t)}{dt} + D_a \frac{\pi^2 k^2}{4\,a^2} A_k\,(t) = 0\ ,$$

soit, en intégrant :

$$A_k\,(t) = A_k\,(0)\ \exp\left[-\frac{\pi^2 k^2}{4\,a^2}\ D_a\,t\right]\ ;$$

d'où l'expression de $n$ :

$$n\,(x,\,t) = \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{4\,n_o}{(2\,m+1)\pi} \exp\left[-\frac{\pi^2\,(2\,m+1)^2\,D_a t}{4\,a^2}\right] \cos\,(2\,m+1)\,\frac{\pi\,x}{2\,a}\ .$$

Le nombre d'électrons libres présents à l'instant $t$ dans l'échantillon s'obtient par une intégration sur $x$ entre 0 et $a$, et il vient :

$$a\,\overline{n}(t) = \int_o^a n(x,\,t)\,dx = \frac{16\,a\,n_o}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2\,m+1)^2} \exp\left[-\frac{\pi^2\,(2\,m+1)^2}{4\,a^2}\,D_a t\right].$$

Cette série converge très rapidement et, dès que $t$ est assez grand, on peut écrire :

$$a\ (t)\,\overline{n} = \frac{16\,a\,n_o}{\pi^2}\ \exp\left[-\frac{\pi^2\,D_a\,t}{4\,a^2}\right]. \qquad \text{(IV-34)}$$

Expérimentalement, l'observation d'un tel processus doit se traduire par :

$$\text{Log}\ a\,\overline{n} = -\,\text{Log}\ R + C_1 = C_2 - \frac{\pi^2\ D_a}{4\,a^2}\ t\ .$$

La courbe de Log R en fonction de $t$ doit donc être une droite de pente $\pi^2 D_a/4a^2$ .

*b*) $N_D > N_P$ .

Le cas qui doit être étudié maintenant est celui dans lequel la diffusion des lacunes est suffisante en nombre et en profondeur pour que la région de charge d'espace soit entièrement contenue dans la zone où se trouve une majorité de niveaux donneurs. Ceci implique que l'approximation de l'échantillon semi-infini peut être utilisée.

Deux éventualités peuvent se présenter : la variation de la densité apparente de donneurs, $N_D - N_P$, reste négligeable sur la longueur correspondant à l'épaisseur de la région de charge d'espace ou il est nécessaire d'en tenir compte.

α) $N_D - N_P$ n'est pas fonction de $x$.

L'expression de la vitesse de chimisorption, si la diffusion des charges est assez rapide, est :

$$\frac{dN_c}{dt} = A(N_D - N_P)\, e^{-u_s} . \qquad \text{(IV-35)}$$

D'autre part, la relation entre $N_s$ et $u_s$ a été obtenue au chapitre I (éq. I-19) :

$$N_s = \sqrt{\frac{2\, kT\, \varepsilon\, \varepsilon_0\, (N_D - N_P)}{e^2}} \left[ u_s - 1 + e^{-u_s} \right]^{1/2} . \qquad \text{(I-19)}$$

Si l'on appelle $\bar{n}$ la densité moyenne d'électrons libres dans l'échantillon :

$$\bar{n} = \frac{1}{l} \int_0^l n\,(x)\; dx ,$$

$l$ étant l'épaisseur réelle de la zone à majorité de donneurs, on peut écrire :

$$\frac{dN_c}{dt} = -\, l\, \frac{d\bar{n}}{dt} .$$

A l'état initial, la charge superficielle peut être de signe quelconque, mais si elle est positive, l'accumulation d'électrons libres en surface à l'instant initial l'annihile en un temps très court.

Dans ces conditions, nous nous limiterons aux phénomènes liés à une charge de surface négative. $N_D$-$N_P$ est la densité d'électrons libres réelle lorsque $N_s$ est nulle, puisque les donneurs sont tous ionisés et les pièges tous occupés.

Les équations (IV-35) et (I-19) s'écrivent donc :

$$-l\frac{d\bar{n}}{dt} = A\,(N_D - N_P)\,e^{-u_s}$$

$$N_s = (N_D - N_P - \bar{n})\,l = \sqrt{\frac{2\,kT\,\varepsilon\,\varepsilon_o\,(N_D - N_P)}{e^2}}$$

$$\left[u_s - 1 + e^{-u_s}\right]^{1/2} .$$

Au bout d'un temps généralement court, $u_s$ devient assez grand pour que $e^{-u_s}$ soit négligeable devant $u_s$-1. Dans cette approximation, il est possible d'éliminer $u_s$ entre les deux équations et il reste :

$$-\frac{d\bar{n}}{dt} = \frac{A}{l}\,(N_D - N_P)\exp -\left[1 + \frac{l^2\,e^2\,(N_D - N_P - \bar{n})^2}{2\,kT\,\varepsilon\,\varepsilon_o\,(N_D - N_P)}\right] .$$

En posant $N_D - N_P = N$, densité apparente de donneurs, il vient :

$$-\frac{d\bar{n}}{dt} = \frac{A}{l}\,N\exp -\left[1 + \frac{l^2\,e^2\,N\left(1 - \dfrac{\bar{n}}{N}\right)^2}{2\,kT\,\varepsilon\,\varepsilon_o}\right], \quad \text{(IV-36)}$$

$l$, A et N sont des constantes que l'on ne connaît pas. La mesure de conductivité en fonction du temps fournit $d\bar{n}/dt$ et $\bar{n}$, mais à une constante multiplicative près, car si l'on peut supposer que la région de charge d'espace est petite devant la zone à majorité de donneurs, cela ne signifie pas que cette zone s'étend sur toute l'épaisseur de l'échantillon. Appelons $n_a$ la densité d'électrons libres apparente, relative à l'épaisseur $2a$ de l'échantillon, toujours supposé symétrique. Si $l$ est l'épaisseur de la zone à forte densité de porteurs libres, on a :

$$\bar{n} = \frac{a}{l}\,\bar{n}_a .$$

Si donc on trace la courbe expérimentale $\mathrm{Log} - \dfrac{d\bar{n}_a}{dt}$ en fonction de $n_a$, elle doit se mettre sous la forme :

$$\mathrm{Log}\left(-\frac{d\bar{n}_a}{dt}\right) = K - \frac{e^2\,l^2 N\left(1 - \dfrac{a\bar{n}_a}{l\,N}\right)^2}{2\,kT\,\varepsilon\varepsilon_o} = K - \frac{e^2(l\,N - a\bar{n}_a)^2}{2\,kT\,\varepsilon\,\varepsilon_o N} .$$

Ceci permet donc de déterminer N et $l$.

β) $N_D - N_F$ fonction de $x$.

Soit N ($x$) la densité relative de donneurs que l'on suppose décroissante à partir de la surface et tendant vers une constante en volume. Il est possible d'effectuer un calcul approché en utilisant les hypothèses qui sont faites lors du calcul des bandes paraboliques. A titre d'exemple, nous allons traiter le cas d'une distribution exponentielle de donneurs à partir de la surface, l'origine des abscisses étant prise au centre de l'échantillon. La charge superficielle $N_s$ est considérée comme négative et nulle à l'instant initial.

Soit

$$N(x) = N_o\, e^{\alpha x} .$$

Soit $l$ l'épaisseur de la région de charge d'espace, fonction du temps, à l'intérieur de laquelle la densité d'électrons libres est négligée pour établir l'expression du potentiel. Soient $\bar{n}$ et $\bar{N}$ les densités moyennes d'électrons libres et de donneurs. On doit avoir :

$$a\,\bar{N} = \int_o^a N_o\, e^{\alpha x}\, dx = \frac{N_o}{a}\,(e^{\alpha a} - 1) ,$$

$$a\,\bar{n} = \int_o^{a-l} N_o\, e^{\alpha x} dx = \frac{N_o}{a}\,(e^{\alpha a - l} - 1) .$$

Dans cette approximation, l'équation de Poisson s'écrit simplement :

$$\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{e\,N_o}{\varepsilon\ \varepsilon_o}\, e^{\alpha x} .$$

Le champ doit être nul à la distance $l$ de la surface, donc :

$$\frac{dV}{dx} = \frac{e\,N_o}{\varepsilon\ \varepsilon_o}\int_{a-l}^{a-x} e^{\alpha x}\, dx = \frac{e\,N_o}{\alpha\ \varepsilon\ \varepsilon_o}\, e^{\alpha a}\left[\, e^{-\alpha x} - e^{-\alpha l}\,\right] .$$

Le potentiel étant pris nul à la distance $l$ de la surface, on peut intégrer de nouveau et l'on en déduit la valeur de la variation de potentiel à travers la barrière :

$$U_s = \frac{e\,N_o}{\alpha\ \varepsilon\ \varepsilon_o}\, e^{\alpha a}\int_{a-l}^{a} (e^{-\alpha x} - e^{-\alpha l})\, dx$$

$$= \frac{e\,N_o\,e^{\alpha a}}{\alpha\ \varepsilon\ \varepsilon_o}\left[-\frac{e^{-\alpha x}}{\alpha} - x\,e^{-\alpha l}\right]_{a-l}^{a}$$

$$= \frac{e\,N_o\,e^{\alpha a}}{\alpha\ \varepsilon\ \varepsilon_o}\left[-\frac{e^{-\alpha a}}{\alpha}(1-e^{-\alpha l}) - l\,e^{-\alpha l}\right]$$

$$= \frac{e\,N_o}{\varepsilon\ \varepsilon_o}\left[\frac{e^{\alpha l}-1}{\alpha^2} - \frac{l}{\alpha}\,e^{\alpha(a-l)}\right].$$

Ceci peut s'exprimer en fonction de $\overline{N}$ et $\bar{n}$ :

$$U_s = \frac{e\,N_o}{\varepsilon\ \varepsilon_o}\left[\frac{1}{\alpha^2}\left(\frac{\alpha\,a\,(\overline{N}-\bar{n})}{\alpha\,a\,\bar{n}+N_o}\right) - \frac{1}{\alpha^2}\,\mathrm{Log}\left(\frac{\alpha\,a\,\overline{N}+N_o}{\alpha\,a\,\bar{n}+N_o}\right)\left(\frac{\alpha\,a\,\bar{n}}{N_o}+1\right)\right]$$

$$U_s = \frac{e\,N_o}{\varepsilon\ \varepsilon_o\,\alpha^2}\left[\frac{\alpha\,a\,(\overline{N}-\bar{n})}{\alpha\,a\,\bar{n}+N_o} - \left(\frac{\alpha\,a\bar{n}}{N_o}+1\right)\mathrm{Log}\left(\frac{\alpha\,a\,\overline{N}+N_o}{\alpha\,a\,\bar{n}+N_o}\right)\right].$$

La vitesse de chimisorption est égale à :

$$\frac{dN_c}{dt} = \frac{dN_s}{dt} = -a\frac{d\bar{n}}{dt} = A\,N_o\,e^{\alpha(a-l)}\quad ;$$

$$-a\frac{d\bar{n}}{dt} = A\,(\alpha\,a\,\bar{n}+N_o)\exp\left\{-\frac{e\ N_o}{\varepsilon\ \varepsilon_o\alpha^2}\left[\frac{\alpha a(\overline{N}-\bar{n})}{\alpha a\bar{n}+N_o} - \left(\frac{\alpha a\bar{n}}{N_o}+1\right)\mathrm{Log}\left(\frac{\alpha a\overline{N}+N_o}{\alpha a\bar{n}+N_o}\right)\right]\right\}.$$

Ceci montre que, sans préjuger de $\alpha$ et $N_o$ qui caractérisent la répartition des donneurs dans l'échantillon, on peut obtenir une variation de conductivité au cours du temps qui a la même allure que si la répartition était constante. Cependant, si l'on suppose que $\bar{n}$ reste voisin de $\overline{N}$ (longueur $l$ faible), cette expression peut s'écrire de façon approchée :

$$-a\frac{d\bar{n}}{dt} = A\,(\alpha\,a\,\overline{N}+N_o)\exp -\left[\frac{e\,N_o}{\varepsilon\ \varepsilon_o\alpha^2}\left(2+\frac{\alpha\,a\,\overline{N}}{N_o}\right)\frac{\alpha\,a\,\Delta\,\bar{n}}{\alpha\,a\,\overline{N}+N_o}\right].$$

On doit donc observer $\mathrm{Log}-\left(\frac{d\bar{n}}{dt}\right) = K_1 + K_2\,\bar{n}$ .

Dans l'hypothèse d'une distribution homogène, c'est lorsque $\bar{n}$ est assez petit devant N, que l'on obtient une loi du même genre, car (IV-36) s'écrit alors :

$$\mathrm{Log}\left(-\frac{d\bar{n}}{dt}\right) = K_1' + K_2'\,\bar{n}\ .$$

c) *Cas intermédiaire.*

Si la diffusion de lacunes à partir de la surface est suffisante pour que la région de charge d'espace reste au cours du temps tout entière contenue dans la zone à majorité de donneurs, il faut s'attendre à deux processus de chimisorption successifs. Le premier consiste en une capture des électrons libres de la région à majorité de donneurs accompagnés de la formation d'une barrière de potentiel de faible hauteur. Un second processus doit alors apparaître, où l'on assiste à un transfert de charges à partir de la région à majorité de pièges.

Une étude quantitative ramènerait, dans chaque cas, aux approximations faites précédemment.

4° Résultats expérimentaux.

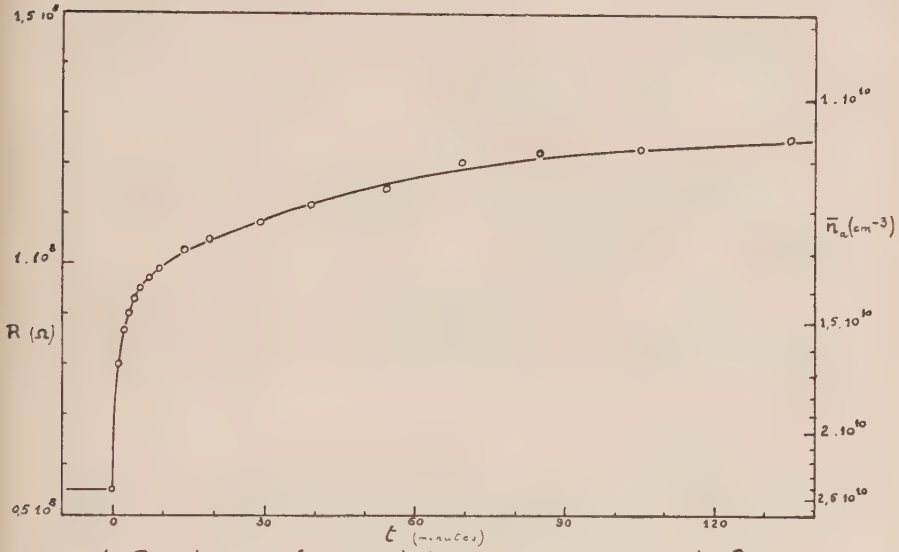
L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude des échantillons résistants peut se résumer par trois types de courbes qui vont être analysées successivement.

a) *Figure IV-d.*

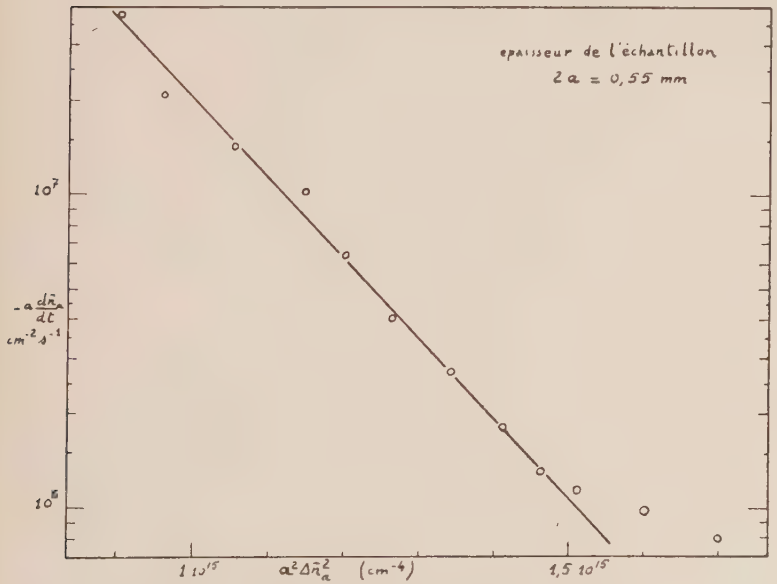
Ces courbes correspondent à une expérience faite sur un échantillon ayant déjà subi plusieurs cycles de mesures. Les derniers bombardements électroniques ont été faibles. On doit donc s'attendre à une densité de lacunes relativement forte dans la région voisine de la surface. La courbe 1 donne les variations de résistance observées au cours du temps. La courbe 2, déduite de la courbe 1, donne les variations de $\mathrm{Log}\left(-\frac{d\bar{n}}{dt}\right)$ en fonction de $(\Delta n)^2$, $\Delta n$ étant pris égal à 0 à l'instant initial. On peut constater que cette deuxième courbe reste une droite pendant la première partie du temps. Ceci montre (éq. IV-36) que la densité de charge en surface à l'instant initial est voisine de 0.

On a donc

$$l\,N \simeq a\,\bar{n}_{a\ \text{initial}}.$$




1_ Résistance en fonction du temps après admission de $O_2$




2_ Vitesse de chimisorption et variation de densité d'électrons libres

_ FIGURE IV-d _

D'autre part, la pente de la droite doit être égale à $e^2/2\ kT\ \varepsilon\varepsilon_0\ N$ .

Ceci conduit à une densité relative de donneurs $N \simeq 6.\ 10^{10}$ $cm^{-3}$.

D'autre part, $lN$ vaut $7.10^8\ cm^{-2}$.

L'épaisseur $l$ de la zone à majorité de lacunes est donc de l'ordre de 100 $\mu$, soit approximativement le tiers de $a$, demi-épaisseur de l'échantillon.

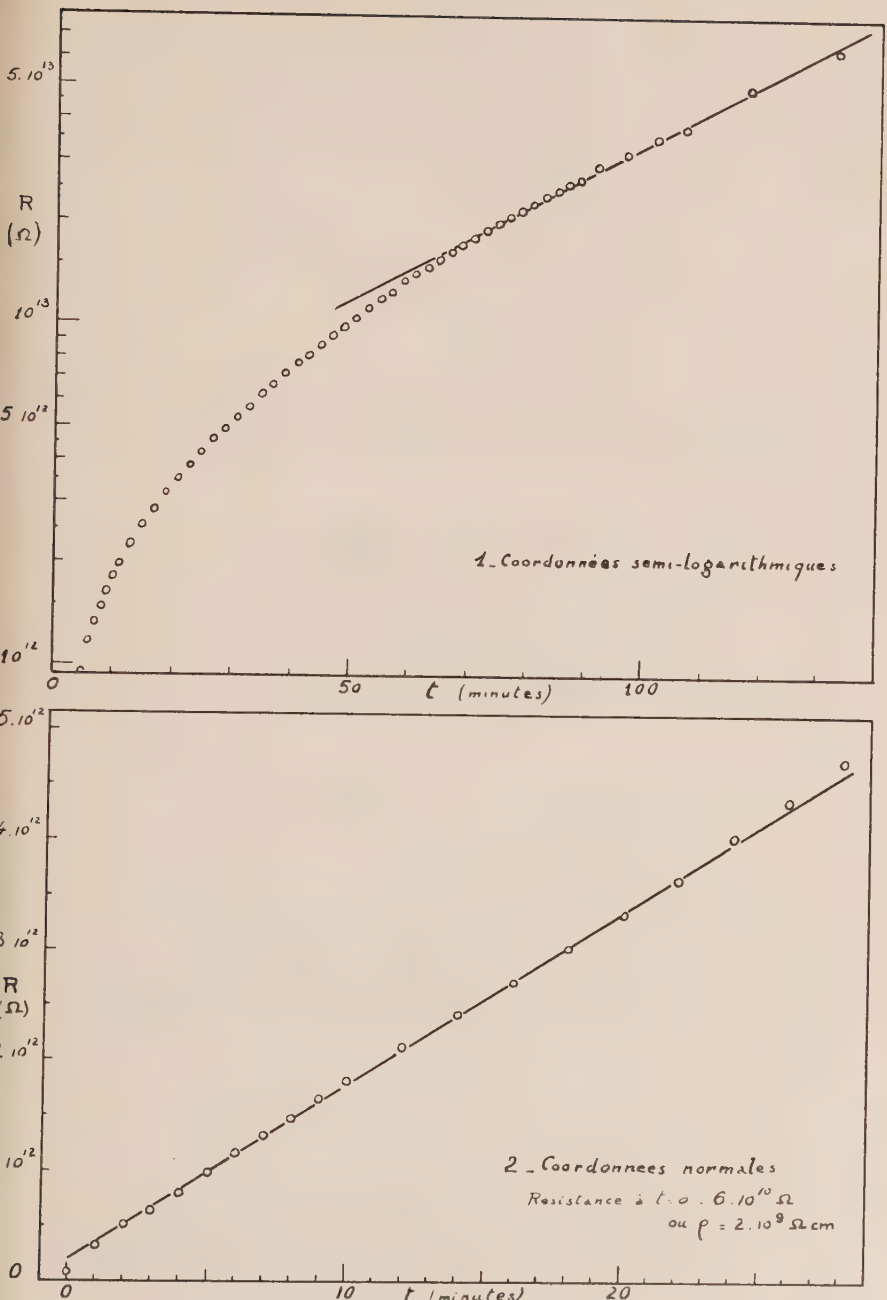
Il apparaît donc que la pénétration des lacunes est assez importante, mais que l'accroissement de leur densité d'un cycle de mesures au suivant est faible (de l'ordre de quelque $10^8$ par $cm^2$ de surface).

b) *Figure IV*-e.

Les deux courbes représentées sur cette figure correspondent à une expérience sur un échantillon de résistance initiale égale à $2.10^{12}\ \Omega$ avant tout traitement ($\rho \simeq 7.10^{10}\ \Omega$ cm). Le cristal en est à son deuxième cycle de mesures. Il comporte donc une densité de lacunes relativement faible qui vient s'ajouter aux donneurs et aux pièges initialement présents. De plus, lors de l'expérience décrite ici, il a subi un bombardement électronique fort ayant entraîné une évaporation partielle notable de l'échantillon sur une face. L'examen de la surface ainsi traitée montre que l'attaque n'est pas homogène et se produit en des points multiples où se forment de petits cratères dont les dimensions sont de l'ordre de 10 $\mu$. L'accroissement de conductivité dû à la pénétration de lacunes étant faible, on doit avoir une majorité de pièges dans l'échantillon. Les courbes de la figure IV-*a* s'interprètent alors simplement.

La courbe 2 montre qu'au début du phénomène la résistance varie linéairement en fonction du temps. On a donc une chimisorption par transfert lent à partir des pièges sans l'action du champ électrique. La pente de cette droite est de $2{,}6.\ 10^9\ \Omega/s$. Si l'on rapproche de l'expression de la pente théorique (IV-28'), cela conduit à une valeur de $N_p/N_{s_0}$ trop faible ($3{,}7.10^{-3}\ cm^{-1}$). La surface est donc fortement inhomogène, comme l'examen l'a confirmé.

La courbe 1 montre qu'au bout d'un certain temps, la variation de Log R devient linéaire en fonction du temps. Ceci doit s'interpréter comme une cinétique de diffusion. La pente




_ FIGURE IV-e _ Resistance en fonction du temps après l'entrée d'oxygène.

de cette droite est de $3{,}4.10^{-3}\ s^{-1}$ et doit être égale (équ. IV-34) à :

$$\frac{\pi^2\, D_a}{4\, a^2} = 3{,}4.10^{-3}\ .$$

On en déduit :

$$D_a = 1{,}4.10^{-5}\ \text{cm}^2\ s^{-1}\ .$$

Or on sait que (équ. IV-31) :

$$D_a = D\ e^{-E_p/kT}\ .$$

Comme D peut être connu de façon approchée par la formule d'Einstein :

$$D = \mu\, \frac{kT}{e} = 90.2{,}5.10^{-2} = 2{,}25\ \text{cm}^2\ s^{-1}\ ,$$

on en tire la valeur de $E_p$ :

$$e^{E_p/kT} = \frac{D}{D_a} = \frac{2.25}{1{,}4.10^{-5}} = 1{,}65.10^5\ ;$$

d'où :

$$\frac{E_p}{kT} = 12 \qquad \text{et} \qquad E_p = 0{,}3\ eV\ .$$

Cette valeur est en accord avec la valeur obtenue lors des expériences de conductivité en fonction de la température.

D'autre part, l'extrapolation de la droite R ($t$) pour $t = 0$ donne le nombre d'électrons qui seraient présents s'il n'y avait pas accumulation en surface. Cette résistance extrapolée donne un nombre d'électrons $n_i$ qui doit être égal à $N_{s_o}\ e^{-E_p/kT}$. On en déduit $N_{s_o}$ :

$$N_{s_o} = n_i\ e^{-E_p/kT} \simeq 2{,}4.10^5.1{,}65.10^5 = 4.10^{10}\ \text{cm}^{-2}\ .$$

Comme l'accumulation d'électrons libres en surface est faible à l'instant initial, la bande de conduction doit rester au-dessus du niveau de Fermi qui est à peu près défini par les niveaux pièges en volume. Il faut donc que la courbure des bandes soit inférieure à 0,3 eV, c'est-à-dire (éq. IV-4) :

$$\frac{e}{2\ \varepsilon\ \varepsilon_o}\ \frac{N_{s_o}^2}{N_T} < 0{,}3\ .$$

Il faut donc :

$$N_P > \frac{e}{0{,}6\ \varepsilon\ \varepsilon_o} N_{s_o}{}^2 = \frac{1{,}6.10^{-7}.16.10^{20}}{0{,}6} = 4{,}25.10^{14}\ \text{cm}^{-3}\ .$$

La région de charge d'espace a donc pour épaisseur :

$$l < \frac{N_{s_o}}{N_{P_{min}}} = 1\ \mu\ .$$

Il est bien entendu que ces chiffres ne peuvent représenter que des ordres de grandeur. On peut cependant remarquer la cohérence des résultats obtenus.

c) *Figure IV-f.*

Cette courbe correspond à une expérience sur un échantillon à son premier traitement, au cours duquel le bombardement électronique n'a pas été accompagné d'évaporation.

La succession des deux processus, par porteurs libres d'abord, par transfert à partir des pièges ensuite, est nette. On se trouve dans le cas intermédiaire où les niveaux majoritaires en volume, à partir de la surface, sont d'abord les donneurs et ensuite les pièges.

Il est à noter que l'on se trouve dans une gamme de résistivité intermédiaire par rapport aux deux exemples précédents. (Les dimensions des échantillons diffèrent peu.)

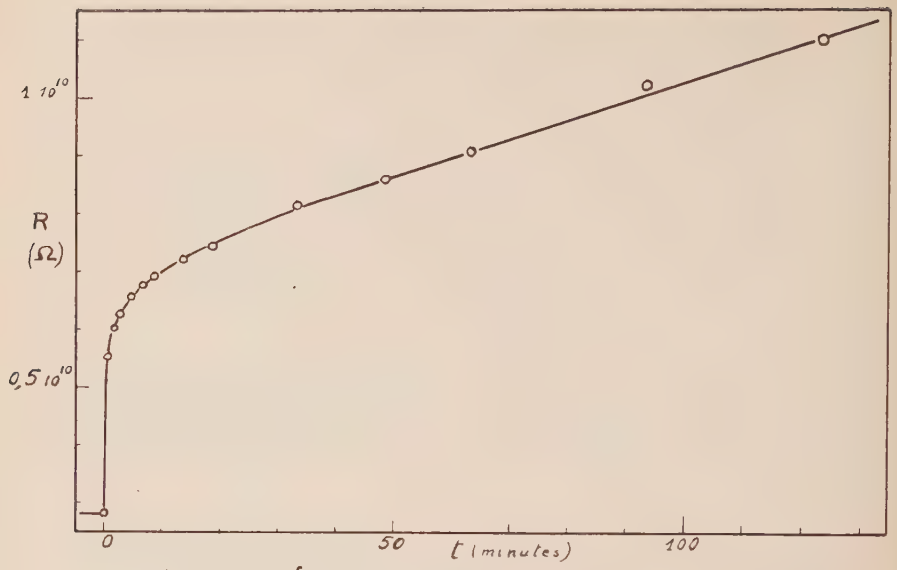
d) *Figure IV-g.*

On peut rattacher à cette étude de l'action de l'oxygène la courbe de la figure IV-*g* obtenue par action de l'air sur un échantillon fortement bombardé. L'interprétation est en effet la même que pour la figure IV-*f* : un premier stade de capture en surface des électrons libres de la région à majorité de donneurs suivi d'un second stade où la chimisorption est due au transfert des électrons en provenance des pièges.

### E. — Action des autres gaz.

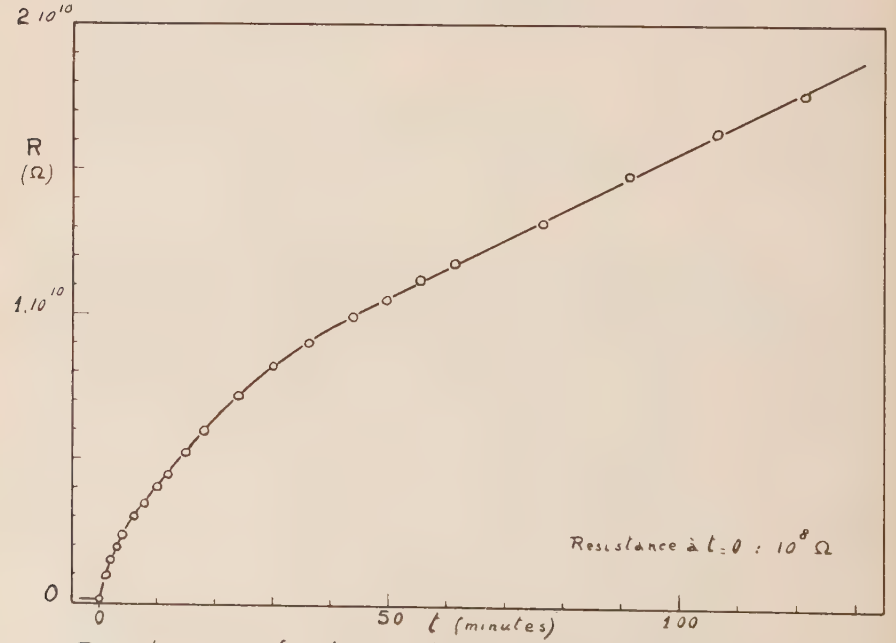
a) *Action de la vapeur d'eau.*

Les expériences faites sont en tout point semblables à celles qui ont été réalisées pour l'action de l'oxygène. Il est cependant intéressant de poursuivre les mesures de conductivité




Resistance en fonction du temps après entrée d'oxygène

— FIGURE IV-f —




Resistance en fonction du temps après entrée d'air

— FIGURE IV-g —

après stabilisation sous $H_2O$ en faisant une entrée d'air sur l'échantillon.

Il n'est pas nécessaire de reprendre une discussion complète du processus de chimisorption de la vapeur d'eau. Les cinétiques observées doivent être en tout point parallèles à celles que l'on obtient pour l'oxygène dans la mesure où les niveaux d'énergie superficiels, qui apparaissent en présence d'un gaz, se situent de façon analogue à ceux de l'oxygène par rapport à la structure de bande de l'échantillon.

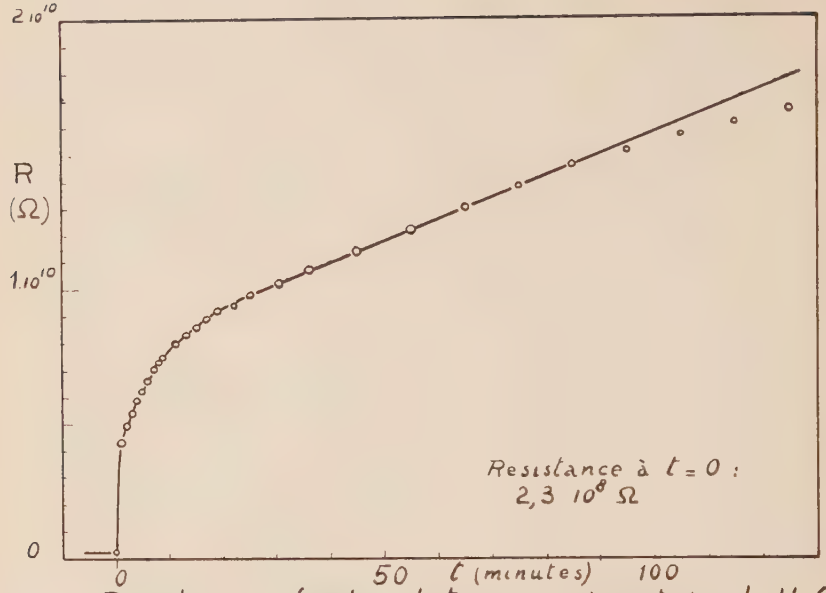
Effectivement, la courbe 1 de la figure IV-*h* représentant la résistance de l'échantillon en fonction du temps après mise en présence de vapeur d'eau, permet de retrouver une allure semblable à celle de la figure IV-*g*. Les traitements préliminaires ont été analogues dans les deux cas, en particulier l'échantillon a subi un bombardement électronique fort. On peut donc interpréter la courbe de la même manière que précédemment : nous avons une chimisorption principalement due d'abord aux électrons libres présents au voisinage de la surface, puis aux électrons en provenance des pièges. On observe cependant une tendance à la saturation à la fin de la courbe. En fait, cette saturation devient plus nette par la suite au point que la résistance recommence à décroître. Ceci ne peut s'interpréter que si l'on suppose les niveaux superficiels dus à la vapeur d'eau moins profonds que ceux de l'oxygène.

La courbe 2 nous donne les variations de la résistance au cours du temps après entrée d'air sur l'échantillon. La superposition de deux processus est manifeste. La résistance décroît très vite, passe par un minimum, puis commence à croître. La libération d'électrons initiale peut s'interpréter comme une réaction catalysée par la surface entre les molécules $H_2O$ et l'oxygène de l'air du type :

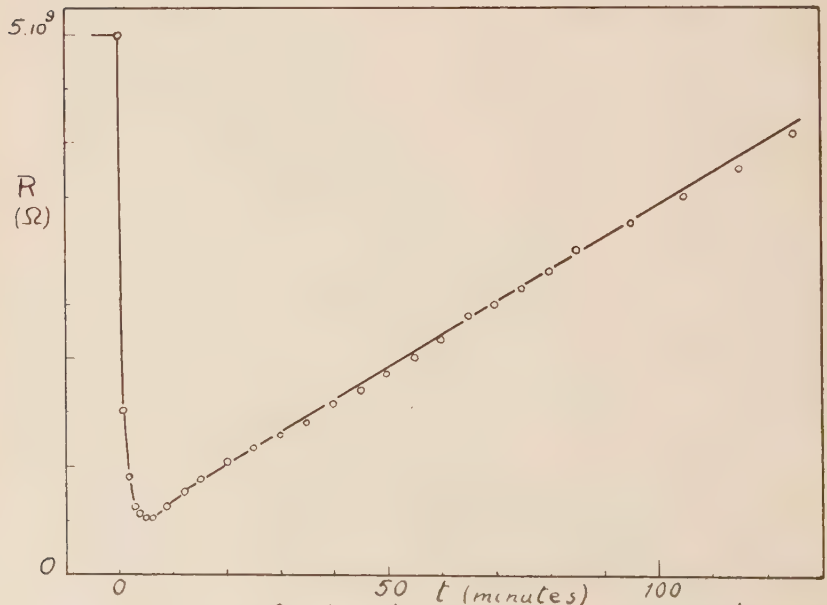
$$(H_2O)^- + O \longrightarrow H_2O_2^{\nearrow} + e^- \ .$$

La cinétique lente correspond à la chimisorption de l'oxygène à la surface. Il serait illusoire de vouloir donner une interprétation précise de la cinétique obtenue, puisque nous sommes en présence de deux processus dont nous n'observons que la différence.

Nous pouvons tirer quelques conclusions de cette expérience.




1_Resistance en fonction du temps après entrée de $H_2O$




2_Resistance en fonction du temps après entrée d'air sur $H_2O$

— FIGURE IV-h —

α) La chimisorption de la vapeur d'eau a lieu suivant une cinétique analogue à celle de l'oxygène.

β) Les niveaux superficiels dus à la vapeur d'eau sont moins profonds que ceux dus à l'oxygène.

γ) Le processus d'échange vapeur d'eau-oxygène n'est pas un processus de simple substitution par passage direct d'un électron piégé de $H_2O$ à O du type :

$$(H_2O)^- + O \longrightarrow H_2O + O^- ,$$

mais plutôt un processus du type :

$$\begin{cases} (H_2O)^- + O \longrightarrow H_2O_2 + e^- \\ O + e^- \longrightarrow O^- \end{cases}$$

La surface fonctionne donc comme catalyseur.

b) *Action de l'argon.*

Nous avons effectué une expérience en présence d'argon pour vérifier l'absence de chimisorption dans le cas d'un gaz rare. Nous n'avons effectivement pas noté de variation importante de la résistance. La faible variation observée doit être attribuée aux gaz résiduels présents dans l'argon et susceptibles d'être chimisorbés. Ceci montre l'influence de la pression du gaz étudié sur la cinétique de chimisorption.

c) *Action de l'hydrogène.*

On pourrait penser *a priori* que l'action de l'hydrogène doit se rapprocher de celle de l'argon, car on imagine mal la formation d'ions $H^-$ en surface. Les expériences que nous avons faites ont cependant donné de nettes variations de résistance lors de l'entrée d'hydrogène, qui ne peuvent être attribuées aux gaz résiduels. Nous avons aussi, comme dans le cas de la vapeur d'eau, procédé à une entrée d'air après action de l'hydrogène.

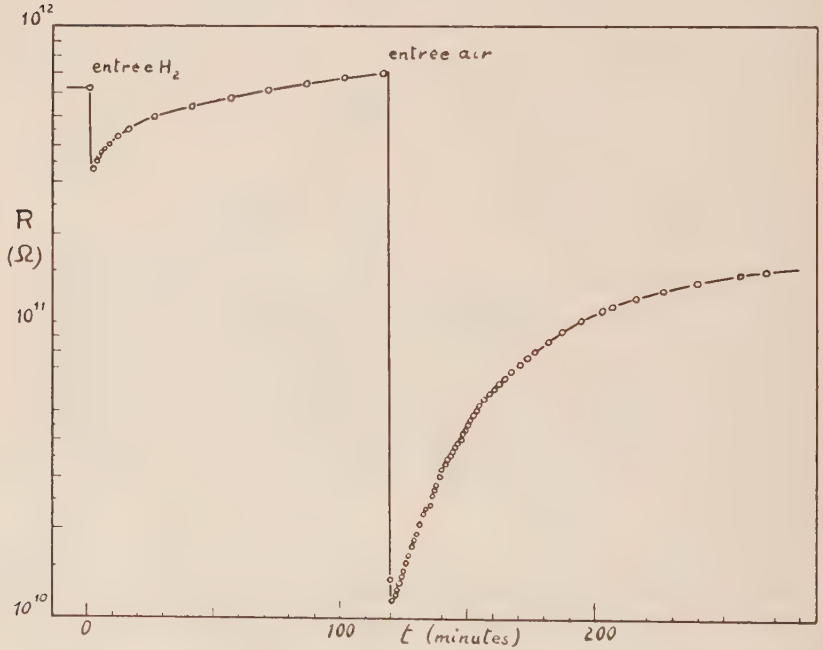
L'évolution de la résistance au cours du temps présente toujours une même allure générale, et nous avons représenté sur la figure IV-*i* une courbe expérimentale caractérisant l'ensemble des résultats obtenus.

On constate que, comme dans le cas de la substitution de l'air à la vapeur d'eau, l'entrée d'hydrogène sur l'échantillon préalablement traité sous vide provoque une cinétique à deux réactions, l'une tendant à libérer des électrons et l'autre à les

piéger. On retrouve une cinétique analogue lors de l'admission d'air sur l'échantillon préalablement sous hydrogène.

Le processus rapide initial est uniquement dû à la surface, les propriétés de volume de l'échantillon n'intervenant pas. Le processus lent correspond, en liaison avec la charge superficielle, au rééquilibrage en volume du système.

On retrouve d'ailleurs toujours une cinétique lente carac-




Résistance en fonction du temps après entrée de $H_2$ puis d'air

— FIGURE IV - i —

térisée par une variation finale linéaire de la résistance en fonction du temps.

Nous allons essayer d'analyser les phénomènes qui se produisent.

L'entrée d'hydrogène provoque une très rapide augmentation de la densité de porteurs, mais dont l'importance est faible.

On ne peut attribuer cette partie de la courbe qu'à une réaction du type :

$$H_2 \longrightarrow H_2^+ + e^- ,$$

le niveau d'énergie superficiel correspondant étant voisin de la bande de conduction. Mais l'apparition d'une densité d'électrons supplémentaires, la densité d'état n'étant modifiée qu'au voisinage de la bande de conduction, doit provoquer une recombinaison sur les pièges vides les plus voisins de la surface.

Cependant la cinétique de diminution du nombre de porteurs ne ressemble pas à une cinétique de recombinaison, mais beaucoup plus à une cinétique telle que celles que nous avons obtenues pour la chimisorption de l'oxygène ou de la vapeur d'eau. Il est donc probable que l'hydrogène que nous avons utilisé contenait des traces d'oxygène ou de vapeur d'eau. Ceci est confirmé par l'examen de l'ensemble des résultats expérimentaux qui, s'ils présentent toujours la même allure qualitative, varient quantitativement dans de grandes proportions. En particulier, plus la diminution de résistance initiale est importante, plus l'amplitude du processus lent qui la suit est faible.

Dans ces conditions, l'interprétation des résultats obtenus est la suivante :

En présence d'hydrogène pur, il y a formation d'un niveau donneur superficiel qui provoque une diminution du potentiel, c'est-à-dire un abaissement des bandes à partir de la surface. Il s'ensuit une augmentation très rapide de conductivité.

Mais si l'hydrogène contient même une très faible quantité des impuretés susceptibles de former des pièges superficiels, le processus précédent se double d'un processus de chimisorption du type oxygène correspondant à un niveau piège profond. La position d'équilibre qui est alors atteinte dépend de la pression partielle de ces impuretés dans l'hydrogène.

Admettons que l'impureté principale soit l'oxygène (si c'est la vapeur d'eau, le résultat est le même), il y a formation d'ions chimisorbés du type $(H_2O)^-$ par suite de la présence d'hydrogène. L'entrée d'air va donc provoquer un processus de substitution analogue à celui qui est observé lors de l'entrée d'air après action de la vapeur d'eau, ce qui est confirmé par l'expérience.

Comme dans le cas de l'entrée d'air après l'action de la vapeur d'eau, les processus de chimisorption de l'hydrogène impur et de substitution de l'oxygène de l'air sont doubles. Il serait donc illusoire de vouloir faire une étude quantitative des cinétiques obtenues.

# CONCLUSION

Au cours de cette étude, l'influence du traitement en surface et de la chimisorption de différents gaz sur la conductivité d'obscurité d'une série de monocristaux de CdS a été analysée.

Sur le plan théorique, une discussion de la répartition du potentiel électrostatique à l'équilibre a été faite et l'influence éventuelle de l'épaisseur des échantillons a été étudiée.

En tenant compte de ces résultats et après avoir mis en évidence les différents états initiaux obtenus suivant les échantillons et le traitement superficiel subi, une analyse mathématique détaillée des différents processus déterminant la chimisorption a été présentée. La confrontation avec la théorie des résultats expérimentaux, qu'il s'agisse de l'oxygène ou de la vapeur d'eau, met trois cinétiques en évidence :

1. Chimisorption par capture des électrons libres.

Dans ce cas, il y a une majorité de donneurs sur une épaisseur supérieure à celle de la région de charge d'espace. Un exemple de calcul approché permet d'obtenir théoriquement la loi d'Elovich pour une distribution exponentielle des niveaux donneurs, en accord avec les expériences sur les échantillons de faible résistance. Si la distribution des donneurs est homogène, la loi d'Elovich n'est plus valable, mais l'accord entre la théorie et l'expérience est conservé.

2. Transfert des électrons piégés vers les niveaux de surface sous l'action du champ électrique.

Le calcul théorique, en supposant un transfert lent avec libérations et recombinaisons multiples, conduit à une variation linéaire de la résistance en fonction du temps qui est vérifiée par l'expérience.

3. Transfert par diffusion des électrons piégés vers les niveaux de surface.

La loi théorique conduit à une variation asymptotique linéaire du logarithme de la résistance en fonction du temps, en accord avec l'expérience. La pente de la droite fournit l'énergie de neutralisation des pièges, identique à la valeur déterminée par les expériences de conductivité en fonction de la température ($\simeq$ 0,3 eV).

Ces résultats permettent de tirer les conclusions suivantes :

1° Le niveau piège se trouve à 0,3 eV et au-dessous de la bande de conduction et ne peut être attribué à des donneurs profonds.

2° La présence d'une majorité de pièges en volume facilite la diffusion des lacunes de soufre, qui s'ionisent positivement.

3° Le niveau d'énergie en surface correspondant à l'oxygène est plus profond que celui de la vapeur d'eau, leurs énergies d'ionisation étant supérieures à 0,3 eV.

4° Le niveau d'énergie superficiel correspondant à l'hydrogène est un niveau donneur voisin de la bande de conduction.

5° Les cinétiques de capture en surface obtenues expérimentalement s'expliquent complètement par la théorie électronique de la chimisorption.

L'application la plus ancienne du CdS réside en son utilisation comme photodétecteur dans le domaine des longueurs d'onde visibles. La sensibilité de telles cellules dépend évidemment de la résistance d'obscurité qui est affectée dans d'importantes proportions par les effets de surface, comme notre étude le montre.

Mais les domaines d'application du CdS semblent maintenant s'étendre. On peut citer par exemple le transistor à effet de champ.

La plupart de ces dispositifs se présentent sous forme de couches minces, dans lesquelles le rapport surface/volume est grand. Il est clair que les propriétés de surface, et tout particulièrement la structure du potentiel, vont jouer, dans de telles applications, un rôle prépondérant.

## NOTATION

$n$ : densité d'électrons libres par cm³.

$n_o$ : densité d'électrons libres par cm³ au centre de l'échantillon ou hors de la région de charge d'espace.

$n_s$ : densité d'électrons libres par cm³ en surface.

$N_D$ : densité de centres donneurs par cm³.

$N_D^+$ : densité de centres donneurs ionisés par cm³.

$N_P$ : densité de centres pièges par cm³.

$N_P^-$ : densité de centres pièges occupés par cm³.

N : densité apparente de centres donneurs par cm³ ($N = N_D^+ - N_P^-$) .

$N_s$ : densité de charge superficielle par cm².

$N_c$ : densité d'atomes chimisorbés par cm².

$M_s$ : densité d'états libres en surface par cm².

V : distance, en volts, du niveau de Fermi à la bande de conduction.

$V_o$ et $V_s$ : valeurs de V respectivement au centre et à la surface de l'échantillon.

U : variation de V valant $U = V - V_o$.

$U_s$ : valeur de U à la surface, $U_s = V_s - V_o$.

$\Delta U_s$ : variation de $U_s$ au cours du temps.

$v$, $v_o$, $u$, $u_s$, $\Delta u_s$ : mêmes significations, mais en écrivant $v = \frac{eV}{kT}$, etc.

$\mu$ : mobilité des électrons libres.

$E_i$ : énergie d'ionisation des donneurs.

$E_p$ : énergie de neutralisation des pièges.

$e$ : charge de l'électron ($1{,}6 . 10^{-19}$ coulomb).

$k$ : constante de Boltzmann
T : température absolue. } ($kT = 4 . 10^{-21}$ joule).

$\varepsilon_o$ : permittivité du vide
$\varepsilon$ : permittivité relative } (pour le CdS, $\varepsilon \varepsilon_o = 10^{-12}$ farad/cm).

$s$ : section de l'échantillon en cm².

S : surface de l'échantillon en cm².

$\mathcal{V}$ : volume de l'échantillon en cm³.

$a$ : demi-épaisseur de l'échantillon en cm.

## BIBLIOGRAPHIE


(1) Tamm (Ig.), *Phys. Z. Sowjet*, **1**, 733 (1932); *Z. Phys.*, **76**, 849 (1932).

(2) Shockley (W.)n *Phys. Rev.*, **56**, 317 (1939).

(3) Honig (J. M.)n, *Ann. of the New York Acad. Sci.*, **58**, art. 6, 741 (1954).

(4) Aigrain (P.), Dugas, Z. *Elektrochem.*, **56**, 363 (1952).

(5) Engel, Hauffe, *Z. Elektrochem.*, **56**, 366 (1952).

(6) Brattain, Bardeen, *Bell Syst. Techn. J.*, **32**, 1 (1953).

(7) Garrett, Brattain, *Phys. Rev.*, **99**, 376 (1955).

(8) Kingston (R. H.), Neustadter (S. F.), J. *Appl. Phys.*, **26**, 718 (1955).

(9) Young (C. E.), *J. Appl. Phys.*, **32**, n° 3, 329 (1961).

(10) Thomas (E. G.), *Navord Report* 6754 (avril 1961).

(11) Boer, *Phys. Verhandl. Dtsch.*, **11**, n$^{os}$ 1-3, 18 (1960).

(12) Rigaux (C.), Thuillier (J. M.), *J. of Electronics and Control*, **4**, 175 (1958).

(13) Thuillier (J. M.), *Ann. Phys. Fr.*, **5**, n° 7, 865 (1960).

(14) Balkanski (M.), Des Cloizeaux (J.), *J. Phys. et le Radium*, **21**, 825 (1960).

(15) Koutecky (J.), *J. Phys. Chem. Solids*, **14**, 233 (1960).

(16) Koutecky (J.), Tomacek (M.), *J. Phys. Chem. Solids*, **14**, 241 (1960).

(17) Antoncik (E.), *Proc. Int. Conf. on Semiconductor Physics*, Prague, p. 491 (1960).

(18) Grimley (T. B.), *J. phys. Chem. Solids*, **14**, 227 (1960).

(19) Schuttler (R.), Thèse, Paris (1962).

(20) Abrahams, Séminaire E.N.S. (novembre 1961).

(21) Bube (R. H.), *Photoconductivity of Solids* (John Wiley and Sons, 1960).

(22) Blail (C. E.), Communication privée.

(23) Kroger, Vink, Van der Boomgaard, *Z. Phys. Chem.*, B. **203**, 1 (1954).

# DEUXIÈME THÈSE

## PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Propriétés optiques des semiconducteurs dégénérés**

Vu et approuvé :

*Paris, le* 5 *décembre* 1962

Le Doyen de la Faculté
des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean ROCHE

Dépôt légal, B. 6130. Décembre 1962. Imprimerie Georges LANG, 11, rue Curial, Paris